

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1850.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME TRENTIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1850.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDES DE PHOTOMÉTRIE ÉLECTRIQUE;

PAR M. A. MASSON.

TROISIÈME MÉMOIRE.

RAPPORT ENTRE L'INTENSITÉ DE L'ÉTINCELLE ET LA CONDUCTIBILITÉ DU CIRCUIT.

76. La lumière électrique, que j'ai proposée comme unité photométrique, éprouve des variations dont j'ai recherché les causes. L'une des plus importantes est la conductibilité des circuits parcourus par la décharge.

Les lois de Ohm, confirmées par de nombreuses expériences, règlent invariablement les intensités des courants à faible tension.

La détermination des lois auxquelles sont soumis les courants à haute tension, dans toutes les circonstances de leur production, m'a paru d'une telle importance, que je me suis occupé, avant toute autre recherche, d'étudier l'influence exercée sur l'intensité de la lumière électrique par la conductibilité des circuits.

77. Pour mesurer la résistance des circuits, j'ai remplacé le support métallique PX, *Pl. II*, *fig.* 1 (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XIV, 3e série), par un support en verre EF, *Pl. I*, *fig.* 12, terminé par des boules

en laiton A et D. Dans ces boules on avait conservé des cônes creux pouvant recevoir des bouchons de même forme. A ces bouchons étaient soudés les fils de cuivre soumis à l'expérience : les fils étaient disposés sur des cadres formés de deux montants en planches, réunis en haut et en bas par deux cylindres de verre couverts de résine, et éloignés de 3 décimètres environ. La distance des fils métalliques était de 1 décimètre : on pouvait augmenter la longueur du circuit, en réunissant plusieurs fils au moyen d'ajutages coniques. Les fils avaient un diamètre de $0^{mm},6$.

Les expériences ont donné les résultats suivants :

X distance explosible de l'électrophotomètre;
Y distance de l'étincelle au disque photométrique;
I intensité constante de la lampe Carcel.

TABLEAU N° XLVIII.

Surface du cadre, 9 décimètres carrés.

Première série.

LONGUEUR du fil ajouté.	X	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$
mètres.	mm				mm	
0	4,5	912	914	913	913	202
20	4,5	494	499	"	496	110
	5,5	596	599	"	597	109
	6,5	704	"	"	704	108
39	4,5	397	404	401	401	90
	5,5	499	501	"	500	90
	6,5	594	598	"	596	90

78. Nous voyons, par cette première série d'expériences, que les lois posées (69) sont indépendantes de la conductibilité du circuit. En désignant par L la longueur du fil ayant pour diamètre $0^{mm},6$, dont la résistance serait égale à celle du circuit primitif, et en comparant les résistances totales aux intensités des étincelles correspondantes à une

même valeur de X, on obtient

$$\frac{L+20}{L}=\left(\frac{913}{496}\right)^2=3,39.$$

Nous désignerons ce rapport par A; les valeurs calculées pour A et L sont :

LONGUEUR du fil ajouté.	A	L
		m
20 mètres.	3,39	8,37
39 mètres.	5,18	9,30

[Suite.] TABLEAU N° XLVIII.

LONGUEUR du fil ajouté.	X	Y			MOYENNE.	A	L
Deuxième série.							
mètres.	mm				mm		mètres.
0	4,5	874	878		876	"	"
24	4,5	472	471		472	3,49	9,6
60	4,5	326	331		329	7,024	9,8
39	4,5	379	380		379	5,43	8,8
Troisième série.							
0	4,5	877	874	"	876	"	"
60	4,5	317	324	321	320	7,494	9,2
24	4,5	474	472	475	473	3,43	9,8
39	4,5	379	378	374	377	5,399	8,86
Quatrième série. — Surface du cadre, 4 décimètres carrés.							
0	4,5	574	570	572	572	"	"
0	5,5	714	716	715	715	"	"
24	5,5	333	337	"	335	3,55	8,0

[Suite.] **Tableau N° XLVIII.**

Surface du cadre, 9 décimètres carrés.

LONGUEUR du fil ajouté.	X	Y			MOYENNE.	A	
Cinquième série. — Surface du condensateur, 9 décimètres carr							
mm 0	4,5	864	868	866	mm 866	"	1
24	4,5	467	471	469	469	3,41	
60	4,5	334	329	330	332	6,886	1
39	4,5	367	370	368	369	5,478	
63	4,5	296	2)4	"	296	7,913	

Je ne crois pas avoir besoin, pour constater la loi conductibilité, de communiquer un plus grand nom résultats ; toutes les expériences que j'ai faites sont tement d'accord avec celles qui précèdent.

79. Je pense que la formule suivante représent exactement l'intensité de la lumière électrique produ la décharge d'une batterie,

$$I = \frac{KX^2}{RY^2}.$$

R représente la résistance ou la longueur réduite uit métallique. Les autres lettres conservent les que nous leur avons données précédemment. K constante qui dépend de la surface et de l'épaisseur densateur. J'avais l'intention d'étudier l'influence sur l'intensité de l'étincelle électrique par la nature et son diamètre ; mais les belles recherches de M. R sur l'échauffement des fils par la décharge des bat ayant conduit ce physicien à une formule qui contien une autre forme, la loi que j'ai trouvée pour les long

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXIX ; *de Poggendorff*, tome XLV.

et qui n'est autre que la loi de Ohm, j'ai dû m'arrêter. Je suis persuadé que j'aurais encore obtenu des résultats confirmant l'identité des expressions qui représentent la chaleur et la lumière produites par les décharges électriques.

RAPPORT ENTRE LES INTENSITÉS DE DEUX ÉTINCELLES PRODUITES DANS UN CIRCUIT PAR LA DÉCHARGE D'UNE BATTERIE.

80. Les appareils que j'ai employés dans ces nouvelles recherches ont une partie constante renfermée dans la chambre noire, et représentée à droite du mur MN (*Pl. II, fig.* 1, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIV). Le micromètre TT′ sera désormais désigné sous le nom de *micromètre photométrique*, et représenté dans les tableaux par P.

J'ai employé, pour obtenir une seconde étincelle, un électromicromètre ainsi construit, *fig.* 1 et 2.

81. Sur une planche horizontale MN on a fixé deux cylindres pleins en verre AB, A′B′; ces cylindres portent, à leurs extrémités, des viroles en laiton, dont les inférieures, munies de vis, reçoivent des écrous HH′ destinés à fixer invariablement les montants sur la planche. Sur le support A′B′ est fixée une pièce à rainure PQ, portant un écrou fixe R. Dans cette partie se meut, à frottement, une règle divisée CD, portant un repère O. Le mouvement est communiqué par une vis micrométrique, dont le pas est de $\frac{1}{2}$ millimètre. Un tambour EF, divisé en cinquante parties, permet d'obtenir $\frac{1}{100}$ de millimètre. Le bouton K sert à tourner la vis, et le tambour a un mouvement indépendant, afin d'établir la coïncidence du repère et du zéro du tambour. Pour éviter le temps perdu, le chariot CD est simplement pressé contre la vis au moyen d'un ressort.

A l'extrémité *s* de la règle CD est mastiqué un cylindre de verre *s*U enveloppé de résine de *s* en T, et garni en U d'un bourrelet de gomme laque. Le cylindre de verre porte à son extrémité une boule *b*, à laquelle est ajustée une tige co-

nique terminée par la boule polaire *a*. Dans la boule *b* on a ménagé un trou conique qui reçoit les conducteurs.

La règle mobile est divisée en demi-millimètres, et la pièce fixe porte un vernier.

Le support AB est surmonté d'une boule X, dans laquelle glisse, à frottement, une tige conique *de*, qu'on peut fixer au moyen d'une vis terminée par une boule *n*. La sphère *m* porte une ouverture conique, dans laquelle on fixe les conducteurs. On doit apporter le plus grand soin dans la construction de l'électromicromètre, qui deviendra certainement un jour d'un usage fréquent pour mesurer les intensités des décharges électriques. Les physiciens n'avaient pas accordé, jusqu'à présent, à l'électromètre de Lannes, toute l'importance qu'il mérite. Nous devons ajouter, pour compléter cette description, que la forme et les dimensions des boules ayant une grande influence sur la tension de l'électricité correspondante à une même charge, nous avons donné aux sphères polaires de l'électromicromètre les mêmes dimensions qu'aux boules polaires du micromètre photométrique.

82. L'étude complète des intensités de deux étincelles exigeait qu'on mesurât successivement chacune d'elles. Nous avons d'abord mesuré l'intensité de la seconde. L'appareil que nous avons employé est représenté *fig.* 7. Le pôle positif de l'électromicromètre communique à la partie supérieure du condensateur par une plaque circulaire mobile AB, *fig.* 15, surmontée d'une boule C, dans laquelle entre, à frottement, une pièce conique qui termine le conducteur AB, *fig.* 7.

La boule Z, de l'appareil décrit dans mes premiers Mémoires, est remplacée par une autre boule C qui reçoit une des extrémités d'un conducteur fixé au pôle négatif de l'électromicromètre. Les expériences ont été faites dans deux conditions : dans les unes, le conducteur CD était isolé ; dans les autres, il communiquait au sol par un fil mé-

tallique attaché à la gouttière de la maison. Il nous suffira, pour bien mettre en évidence la loi, de donner seulement une partie de nos expériences, qui ont été fort nombreuses.

X désigne la distance explosible du photomètre micrométrique P ;

X′ représente la distance explosible de l'électromicromètre M.

TABLEAU N° XLIX.

Le conducteur CD *est isolé. Surface du condensateur,* 4 *décimètres carrés.*

X	X′	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
			Première série.				
mm 3,5	mm 0	414	419	"	mm 416	119	"
3,5	2	494	499	"	496	"	130,0
3,5	3	521	529	"	525	"	114,0
4,5	3	594	597	"	595	"	114,0
4,5	4	744	750	"	747	"	123,0
5,5	4	844	848	"	846	"	127,0
				Moyenne			121,6
			Deuxième série.				
3,5	0	431	419	425	425	122	"
3,5	2	464	469	"	466	"	124,0
4,5	3	624	624	"	624	"	120,0
4,5	4	719	719	"	719	"	120,0
5,5	4	827	829	"	828	"	124,0
5,5	5	884	886	"	885	"	119,0
6,5	4	954	"	"	954	"	123,0
				Moyenne			121,6

[Suite.] TABLEAU N° XLIX.

X	X'	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
Troisième série.							
mm 3,5	mm 0	314	315	"	mm 315	91	"
4,5	0	415	417	"	416	92	"
4,5	3	521	521	"	521	"	100
4,5	3,5	559	555	"	557	"	99
4,5	4	607	608	"	608	"	101
4,5	4,5	684	690	"	687	"	108
				Moyenne.............			102
Dans cette série on a laissé constante la valeur de X.							
Quatrième série.							
3,5	0	414	420	417	417	119	"
4,5	0	535	534	535	535	118	"
5,5	0	657	655	657	656	119	"
3,5	4	654	656	655	655	"	123
4,5	4	720	721	716	719	"	119
5,5	4	779	778	781	779	"	117
5,5	5	851	844	844	846	"	114
4,5	5	765	769	"	767	"	114
3,5	5	709	706	"	707	"	119
				Moyenne.................			118
Dans cette série la valeur de X' a été quelquefois supérieure à celle de X.							
Cinquième série.							
3,5	0	355	357	"	356	102	"
4,5	0	457	470	"	463	102	"
4,5	2,5	564	559	"	561	"	118
4,5	3,5	598	604	"	601	"	107
4,5	4,5	654	651	"	652	"	102
4,5	5,5	711	704	"	707	"	101
5,5	5,5	764	764	"	764	"	99
				Moyenne..................			105

[Suite.] TABLEAU N° XLIX.

X	X'	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
			Reprise.				
3,5	5,5	617	621	"	619	"	100
2,5	5,5	514	531	"	523	"	100
2,5	6,5	559	561	"	560	"	98
5,5	2,5	522	524	"	523	"	100
6,5	3,5	724	722	"	723	"	107
			Moyenne......				101

Les séries d'expériences représentées dans chaque tableau ont été faites à des intervalles de temps de plusieurs jours, et quelquefois de plusieurs mois. Par le mot *reprise*, nous indiquons une série faite, ainsi que la précédente, pendant la même soirée. La lumière employée comme terme de comparaison a pu varier, ainsi que la sensibilité de l'organe.

X	X'	Y Moyenne de deux expériences.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
		Sixième série.		
mm 2,5	mm 4,5	mm 623	"	131
3,5	4,5	626	"	126
4,5	2,5	628	"	131
4,5	3,5	684	"	122
4,5	4,5	745	"	118
3,5	4,5	685	"	122
2,5	4,5	630	"	131
2,5	3,5	565	"	135
2,5	0	324	129	
3,5	0	433	124	Moy. 127
		Moyenne.............	127	

83. Afin d'apprécier l'influence du circuit sur les intensités des étincelles, j'ai ajouté un long fil de cuivre rouge, ayant 24 mètres de longueur et $1^{mm},5$ de diamètre. Les expériences ont montré la constance de la loi. L'intensité absolue des étincelles a seule été modifiée.

TABLEAU N° L.

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X	X'	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
Première série. — Fil additionnel de 24 mètres de longueur.							
mm 4,5	mm 0	329	324	327	mm 327	73	"
5,5	0	404	407	406	406	73	"
3,5	4	401	401	396	399	"	75
4,5	4	447	441	444	444	"	74
4,5	5	485	486	485	485	"	72
5,5	5	533	534	534	534	"	72
6,5	5	579	584	580	581	"	73
6,5	6	628	627	630	628	"	71
				Moyenne.			73
Deuxième série. — Le fil additionnel est supprimé.							
3,5	0	414	418	416	416	119	"
4,5	0	537	532	534	534	119	"
5,5	0	664	657	657	659	119	"
3,5	4	604	603	"	604	"	114
4,5	4	674	673	"	674	"	112
5,5	4	734	733	734	734	"	111
5,5	5	803	798	802	801	"	109
				Moyenne.			112
Le fil additionnel est replacé.							
4,5	0	314	319	"	316	70	"
5,5	0	414	413	"	414	75	"
3,5	4	383	382	383	383	72	"
				Moyenne.		72	

[Suite.] **Tableau N° L.**

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X	X′	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
		Troisième série. — Le fil additionnel est supprimé.					
mm 3,5	mm 0	411	414	414	mm 413	118	"
4,5	0	519	522	516	519	116	"
5,5	0	614	613	"	614	112	"
4,5	3	606	610	608	608	"	117
4,5	4	664	661	664	663	"	110
4,5	5	734	735	730	733	"	109
3,5	5	664	"	"	664	"	112
2,5	5	609	614	"	611	"	122
			Moyennes..			115	114
		Le fil additionnel est replacé.					
4,5	0	311	309	312	311	69	"
5,5	0	382	383	382	382	68	"
5,5	3	457	461	464	461	"	80
5,5	4	501	499	501	500	"	75
5,5	5	529	534	533	532	"	72
4,5	5	489	496	495	493	"	73
			Moyenne.....................				75

En calculant la résistance du circuit primitif, on trouve qu'elle équivaut à 16 mètres environ du fil ajouté. Les expériences inscrites dans le tableau L, montrent que la *loi relative aux intensités de deux étincelles est indépendante de la résistance du circuit métallique.*

84. Dans les expériences suivantes, le conducteur CD a été mis en communication avec le sol par un fil parfaitement indépendant du conducteur, qui réunissait au réservoir commun la partie inférieure du condensateur. Il était

absolument impossible qu'une dérivation s'établit entre ces deux conducteurs par les parties des bâtiments.

Tableau N° LI.

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X	X'	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
Première série. — Le fil CD communique au sol.						
mm 2,5	mm 8	554	566	mm 560	"	126
3,5	8	647	646	647	"	122
4,5	8	707	708	707	"	114
4,5	0	541	539	542	120	"
3,5	0	449	446	448	127	"
				Moyennes..........	123	121
Deuxième série.						
3,5	0	356	359	357	102	"
4,5	0	482	479	480	106	"
5,5	0	579	586	582	105	"
				Moyenne...........	104	
Le conducteur CD ne communique pas au sol.						$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
2,5	3,5	444	447	445	"	106
Le conducteur CD communique au sol.						
2,5	3,5	264	264	Intensité trop faible et difficile à apprécier		$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
2,5	4,5	"	"	339	"	101
3,5	4,5	"	"	419	"	106
3,5	5,5	"	"	488	"	111
4,5	5,5	"	"	549	"	112
				Moyenne......................		107

[Suite.] **Tableau N° LI.**

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X	X'	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
			Reprise.			
mm 2,5	mm 6,5	434	439	mm 437	"	104
3,5	6,5	501	498	500	"	101
4,5	6,5	546	547	545	"	100
5,5	6,5	599	600	600	"	100
6,5	6,5	654	658	656	"	100
				Moyenne.............		101
			Troisième série.			
3,5	o	426	430	418	122	"
2,5	6,5	516	514	515	"	124
3,5	6,5	581	582	582	"	118
4,5	6,5	644	649	646	"	119
5,5	6,5	714	714	714	"	119
6,5	6,5	774	776	775	"	119
6,5	5,5	714	"	"	"	119
				Moyenne.............		120
			Quatrième série.			
3,5	o	419	420	419	119	"
4,5	o	564	561	562	124	"
3,5	6,5	552	558	555	"	116
4,5	6,5	637	631	634	"	117
5,5	6,5	688	693	690	"	115
6,5	6,5	769	764	766	"	117
6,0	6,5	"	"	734	"	118
2,5	6,5	514	509	511	"	126
2,5	5,5	448	448	448	"	126
				Moyenne.............		128

[Suite.]

Tableau N° LI.

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X.	X'	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
Cinquième série. — Le conducteur CD est isolé.						
mm 2,0	mm 5	587	592	mm 589	"	132
3,0	5	744	746	745	"	135
4,0	5	858	859	858	"	135
5,0	5	949	946	947	"	134
5,0	0	679	674	677	135	"
4,0	0	534	531	532	133	"
3,5	0	"	"	394	131	"
			Moyenne.			133
Reprise. — Le conducteur CD communique au sol.						$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
4,5	6,5	694	"	694	"	128
3,5	6,5	621	619	620	"	126
2,5	6,5	527	528	528	"	128
2,5	5,5	474	476	475	"	128
3,5	5,5	544	"	544	"	124
			Moyenne.			127

85. Pour mesurer l'intensité de la première étincelle, c'est-à-dire celle qui avoisine la surface positive du condensateur, j'ai disposé l'appareil comme il est représenté, *fig.* 12. La tige métallique qui supporte le condensateur dans les précédentes expériences, est remplacée par un cylindre de verre EF, portant à ses extrémités des boules qui reçoivent les conducteurs de l'électromicromètre.

L'ajustement de ces conducteurs, qui peuvent servir pour diverses expériences, est toujours le même. Ils sont terminés par des cônes tronqués qui entrent, à frottement, dans des cavités de même forme creusées dans les boules.

Afin d'éviter quelquefois les changements de support, les boules A et D peuvent être mises en communication par un arc métallique KL, *fig.* 14.

Le conducteur placé entre les deux étincelles, et que nous appellerons *conducteur intermédiaire,* communique nécessairement avec le sol. Il en est de même pour le conducteur AB.

Les tableaux suivants contiennent les expériences que j'ai faites sur la première étincelle.

TABLEAU N° LII.

Surface du condensateur, 4 décimètres carrés.

X	X'	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{X}$
Première série.					
mm 3,5	mm 0	424	430	mm 427	122
4,5	0	550	551	550	122
5,5	0	677	678	677	123
6,5	0	780	776	778	120
6,5	2	794	793	793	122
6,5	3	790	791	790	121
6,5	4	788	"	788	121
6,5	5	794	795	794	122
6,5	6	796	794	795	122
6,5	0	780	"	780	120
Seconde série.					
6,5	2	744	750	747	115
6,5	3	764	764	764	118
6,5	4	774	775	774	118
6,5	5	768	768	768	118
6,5	6	771	771	771	118
3,5	0	424	"	424	120
4,5	0	539	"	539	119
5,5	0	674	"	674	122
6,5	0	774	"	774	118

86. Les expériences faites en mettant le conducteur intermédiaire en communication avec le sol sont plus exactes que s'il est isolé. Les différences que l'on observe, et qui sont très-faibles, peuvent tenir à l'état des boules et à la manière de voir, qui change naturellement un peu d'un instant à l'autre avec le rapprochement de l'œil ou sa position relativement au photomètre. Lorsque le conducteur intermédiaire est isolé, il reste toujours chargé d'électricité, dont la quantité varie avec l'intensité de la décharge et les pertes plus ou moins grandes qu'il éprouve entre deux expériences. Cette quantité d'électricité exerce une influence très-notable sur la lumière, et rend, par ses variations, les expériences fort difficiles. J'ai toujours supprimé l'isolement du conducteur intermédiaire, quand cette suppression ne mettait pas obstacle à la décharge du condensateur.

87. Des expériences qui précèdent on peut conclure :

1°. La première étincelle conserve la même intensité, quelle que soit la distance explosible de la seconde, et, dans ses variations, elle suit la même loi que si elle existait seule;

2°. La seconde étincelle acquiert une intensité double, si le conducteur intermédiaire est isolé;

3°. Les lois de Ohm sont applicables aux intensités des étincelles qu'on peut représenter par les formules suivantes :

Première étincelle,

$$I = \frac{HX^2S}{RY^2E};$$

Deuxième étincelle avec conducteur intermédiaire isolé,

$$I = \frac{2\,HXX'S}{RY^2E};$$

Deuxième étincelle avec conducteur intermédiaire communiquant au sol,

$$I = \frac{HXX'S}{RY^2E}.$$

Y, H, F, S ont les significations indiquées au n° 69;
R longueur réduite du circuit;
X distance explosible du micromètre photométrique;
X′ distance explosible de l'électromicromètre.

La lumière de la lampe étant constante, on doit avoir, conformément à l'expérience,

$$\frac{Y}{X} = \frac{Y}{\sqrt{2XX'}} = \frac{Y}{\sqrt{XX'}} = K,$$

K étant une constante.

88. L'intensité de la lumière électrique étant doublée par l'isolement du fil conducteur intermédiaire, je fus conduit à rechercher si cette variation tenait à un changement dans la quantité d'électricité accumulée sur le condensateur, ou à une modification de la tension à l'électrophotomètre, résultant de l'isolement de ce conducteur intermédiaire.

J'ai employé, pour mesurer directement la quantité d'électricité produisant la décharge, l'électromètre de Lannes, auquel j'ai donné la construction suivante. Une éprouvette en verre AC, *fig.* 3, me servait de bouteille de Leyde. BC représente la garniture extérieure en étain; deux hémisphères AK, CL, terminent le condensateur. En C et A, on avait appliqué un anneau isolant de gomme laque. Une tige DKO traverse la calotte supérieure, et porte en O des fils métalliques qui, par leur simple ressort, s'appliquent sur la garniture intérieure formée d'une lame d'étain. La calotte K′ portait une boule L, munie d'un trou à vis, au moyen duquel on pouvait fixer l'électromètre sur la tige GH de la machine électrique, *fig.* 7.

Des tiges FM, F′M′ portaient des boules F, F′, à travers lesquelles passaient, à frottement, d'autres tiges EP, E′P′, terminées par de petites boules. Ces tiges EP, E′P′ étaient elles-mêmes maintenues dans une position fixe par des vis à tête sphérique G, G′. La tige EP était divisée en millimètres. La boule D de cet électromètre communiquait

l'électricité au condensateur. La position de cet appareil dans les expériences est représentée *fig.* 7.

Je me suis placé, je crois, dans les conditions les plus avantageuses pour tirer de cet appareil le meilleur parti possible. J'ai fait beaucoup d'expériences, et j'ai trouvé quelquefois un très-grand désaccord dans les résultats. Les défauts de cette méthode de mesure ne tiennent nullement à l'instrument; nous avons dit et prouvé que si l'on a égard à l'altération des pôles, aux variations de pressions atmosphériques, chaque étincelle entre les boules P, P′ indique très-sensiblement une même charge électrique. Mais le nombre d'étincelles nécessaire pour charger un condensateur est quelquefois très-variable, car il dépend des pertes des appareils, et, par conséquent, de la vitesse imprimée au plateau de la machine, de sa puissance et du temps qu'on emploie à charger le condensateur. J'ai étudié avec soin toutes ces influences, et c'est en me plaçant dans des conditions à peu près identiques que je suis arrivé à des résultats que je regarde, non pas comme très-rigoureuses, mais comme des indications suffisantes pour fixer mon opinion sur la quantité d'électricité accumulée sur le condensateur au moment de la décharge, quand le conducteur CD, placé entre les deux étincelles, est ou n'est pas isolé. J'ai expérimenté avec l'appareil, *fig.* 7.

J'ai séparé les expériences, pour plus de commodité, dans les tableaux; mais il est nécessaire de dire que, pour les mêmes valeurs de X et X′, on a opéré successivement avec le fil isolé et non isolé, et chaque nombre a été, pour chaque expérience, déterminé plusieurs fois, et par plusieurs observateurs.

Les valeurs de X et X′ sont données en demi-millimètres ou division des appareils.

TABLEAU N° LIII.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

Première série.					
CONDUCTEUR CD NON ISOLÉ.			CONDUCTEUR CD ISOLÉ.		
X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.	X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.
0	3	3	3	6	9 à 10
0	6	6	6	9	12
3	9	9	6	12	15
6	9	9	9	12	15
6	12	11 à 12	9	15	17
9	15	13 à 14	12	15	17
12	15	13 à 14			
Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 0,91.			Moyenne des étincelles pour une division, 1,25.		
Rapport du nombre d'étincelles pour le conducteur CD isolé ou non isolé $\frac{1,25}{0,91} = 1,37$.					

89. Ces expériences mettent en évidence que les variations de la distance explosible X de la seconde étincelle sont sans influence sur la quantité d'électricité qui produit la décharge, et qu'au moment de l'explosion la quantité d'électricité contenue sur le condensateur ne dépend que de la distance explosible X' de la première étincelle.

[Suite.] **Tableau N° LIII.**

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

Deuxième série.

CONDUCTEUR CD NON ISOLÉ.			CONDUCTEUR CD ISOLÉ.		
X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur	X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.
0	3	3	3	6	9
0	6	7	6	9	12
3	6	6 à 7	6	12	15
3	9	9	9	12	15
6	9	8 à 9	9	15	17
6	12	11	12	15	17
9	12	11 à 12			
9	15	13			
12	15	13			

Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 0,90.

Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,40.

Rapport du nombre d'étincelles pour le conducteur CD isolé ou non isolé $\frac{1,40}{0,9} = 1,55$.

Troisième série.

9	15	13	12	15	17
6	15	13	9	15	17
3	12	11	6	15	17
6	12	11	3	15	16 à 17
9	12	11	3	12	14
9	9	8 à 9	6	12	15
6	9	8 à 9	9	12	15
3	9	8 à 9	9	9	12
3	6	5 à 6	6	9	12 à 13
6	6	5 à 6	3	9	12
0	6	5 à 6	3	6	8 à 9
0	9	9	6	6	8 à 9
0	12	11 à 12			

Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 0,90.

Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,31.

Rapport du nombre d'étincelles pour le conducteur CD isolé ou non isolé $\frac{1,31}{0,90} = 1,44$.

[Suite.] TABLEAU N° LIII.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

CONDUCTEUR CD NON ISOLÉ.			CONDUCTEUR CD ISOLÉ.		
X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.	X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.
Quatrième série. L'étincelle de l'électromicromètre est restée constante.					
0	10	13	10	10	18
2	10	13	12	10	18
4	10	12 à 13	14	10	18
6	10	12	16	10	18
8	10	12	18	10	18
10	10	12	8	10	18
			6	10	18
Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,25.			4	10	18
			0	12	13 à 14
			Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,8.		

Rapport du nombre d'étincelles pour le conducteur CD isolé ou non isolé $\frac{1,80}{1,25} = 1,44$.

90. Comme on pouvait craindre que la machine électrique et la tension du condensateur, au moment de la décharge, n'exerçassent quelque action sur le mesureur, j'ai mis ce dernier en communication avec la partie négative du condensateur. Le ballon, *fig.* 13, était remplacé par l'électromètre condensateur isolé, qui communiquait avec AB par l'intérieur, et avec CD par l'extérieur. Il y avait, dans ce cas, trois étincelles dans le circuit; mais celle du mesureur était sans influence sur les autres et sur l'évaluation de la charge.

Toutes les expériences faites dans cette nouvelle disposition des appareils sont parfaitement d'accord avec les pre-

mières, et conduisent aux mêmes conséquences, comme l'exprime le tableau suivant :

Tableau N° LIV.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

CONDUCTEUR CD NON ISOLÉ.			CONDUCTEUR CD ISOLÉ.		
X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.	X	X'	Nombre d'étincelles du mesureur.
Première série. Distance explosible du mesureur, 4 divisions ou demi-millimètres.					
4	10	3 à 4	4	10	5
Distance explosible du mesureur, 2 divisions.					
4	10	8 à 9	4	10	10 à 11
4	15	12	4	15	16 à 17
6	15	11 à 12	6	15	16 à 17
8	15	11 à 12	8	15	16 à 17
10	15	11 à 12	10	15	16 à 17
Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 0,80.			Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,12.		
Rapport du nombre d'étincelles pour le conducteur CD isolé ou non isolé $\frac{1,12}{0,80} = 1,4$.					
Seconde série.					
0	6	5	3	6	7
0	8	7 à 8	3	8	11 à 12
0	10	9 à 10	3	10	15 à 16
0	12	11 à 12	5	10	15 à 16
0	14	14			
0	16	16 à 17	Moyenne du nombre d'étincelles pour une division, 1,4.		
0	18	18			
0	20	19 à 20			
0	24	23 à 24			
3	6	5			
3	8	8			
3	10	10 à 11			
5	10	10 à 11			
Moyenne, 1.					
Rapport pour le nombre d'étincelles, 1,4.					

91. Il ressort de ces expériences,

1°. Ce fait curieux et inattendu, que la quantité d'électricité nécessaire pour produire la décharge d'un condensateur est indépendante du nombre des étincelles, et reste toujours déterminée par la première distance explosible. Cependant il arrivera que la décharge n'aura pas lieu, si, à chaque point du circuit, la tension produite par la première étincelle n'est pas assez grande pour vaincre les résistances, ce qui arrive quelquefois avec des conducteurs intermédiaires communiquant au sol; mais si le condensateur peut déterminer un courant, la quantité d'électricité lancée dans le circuit ne dépendra que de la première étincelle.

2°. Les quantités d'électricité qui, au moment de la décharge, sont accumulées sur le condensateur, sont dans le rapport de $1 : \sqrt{2}$, en représentant par l'unité celle qui existe sur le condensateur lorsque le conducteur intermédiaire communique au sol, et par $\sqrt{2}$ celle qui produit l'étincelle quand ce conducteur est isolé.

3°. Enfin, nous avons vérifié de nouveau que, jusqu'à une certaine limite, qui, dans nos expériences, excède 1 centimètre, les quantités d'électricité sont, pour chaque étincelle, proportionnelles à la première distance explosible. Il est convenable de rester dans la limite de 1 centimètre, parce qu'au delà l'étincelle devient longue, et forme une ligne courbe qui ne part plus des mêmes points.

Le mesureur nous a présenté, dans la seconde disposition, les mêmes difficultés que dans la première, et nous pensons que cet appareil n'offre pas, pour des mesures exactes, toute la rigueur désirable. Cependant il est destiné à rendre de grands services comme moyen d'investigation dans une foule de cas où son emploi est indispensable.

RAPPORT ENTRE LES INTENSITÉS DE TROIS ÉTINCELLES PRODUITES DANS UN CIRCUIT PARCOURU PAR LA DÉCHARGE D'UNE BATTERIE.

92. Les deux étincelles dont les intensités ont été mesurées avaient, l'une un pôle en communication directe avec la surface positive du condensateur, et l'autre communiquait, par un de ses pôles, avec la surface négative. Pour établir la loi complète des lumières électriques, il était nécessaire de produire et de mesurer une troisième étincelle placée entre les deux autres avec lesquelles on devait la comparer. Les expériences auxquelles on est conduit, par l'étude de trois étincelles, sont fort difficiles. Lorsque les conducteurs intermédiaires sont isolés, ils conservent, après chaque décharge, une quantité variable d'électricité, dont la tension modifie les intensités du courant. En faisant communiquer au sol les conducteurs, les effets sont assez constants, mais les distances explosibles ne peuvent dépasser certaines limites au delà desquelles la décharge ne peut s'effectuer.

La troisième étincelle était obtenue dans un appareil représenté *fig.* 4. A est un ballon de verre dont le col est mastiqué dans un cylindre en laiton BC, muni d'un écrou dans lequel est vissée la pièce, *fig.* 5, dont la projection horizontale, *fig.* 6, montre deux ouvertures OO', qui reçoivent une clef destinée à serrer ce couvercle sur le ballon. La plaque OO' est traversée par deux cylindres de laiton EE', FF', dans lesquels sont mastiqués des tubes de verre MM', NN'. Dans ces tubes sont fixées, avec de la cire d'Espagne, des tiges de métal terminées par des boules L, L'. L'une de ces tiges, recourbée en M'R, porte une boule de métal fixe, tandis que l'autre reçoit, à frottement, une petite tige PQ, au moyen de laquelle la boule polaire Q peut être éloignée ou rapprochée de la sphère R.

Un conduit, muni d'un robinet K, tend à réunir, par un tube en plomb, le ballon à une machine pneumatique. Un autre conduit opposé, portant un robinet K', est ajusté à un robinet à trois branches V, portant deux tubes en plomb S et S', par lesquels on peut amener de l'air sec ou un autre gaz. Le tube qui porte le robinet V est formé de deux pièces qu'on peut réunir par simple pression au moyen de la pièce U. Les boules L, L' portent deux ouvertures coniques verticales qui reçoivent les conducteurs. La distance des boules RQ était mesurée par l'interposition d'une plaque de verre à faces parallèles dont on connaissait exactement l'épaisseur.

Après avoir reconnu, dans les essais précédents, que les étincelles n'avaient pas la même intensité, et que la quantité de lumière variait avec l'isolement des conducteurs intermédiaires, nous avons été nécessairement conduit à mesurer successivement chaque étincelle dans le cas d'isolement ou de communication avec le sol des divers conducteurs intermédiaires.

93. Dans ces premières expériences, l'étincelle mesurée au photomètre est la dernière. En conservant ici les notations précédentes, nous désignerons par X'' la distance explosible de la seconde étincelle, et, pour éviter toute confusion, nous désignerons par P, M et B, l'électrophotomètre, l'électromicromètre et le ballon.

L'appareil employé est représenté *fig.* 10.

Tableau N° LV.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

B X	M X''	P X'	Y			MOY.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$	$\frac{Y\sqrt{2}}{\sqrt{XX'}}$
			Première série.						
mm	mm	mm				mm			
5,07	0	2,5	511	507	510	509	101	″	″
5,07	1	2,5	542	522	″	532	106	″	″
5,07	1	2,5	DC conducteur (*)	″	″	374	″	108	″
5,07	1	2,5	AB et DC conduct.	299	298	299	″	″	116
5,07	2	2,5	544	542	″	543	108	″	″
5,07	3,5	2,5	546	545	″	546	108	″	″
5,07	0	2,5	507	509	″	508	101	″	″
			Deuxième série.						
5,07	0	1,5	DC conduct. 371	369	374	372	″	112	″
5,07	1	1,5	DC conduct. 388	386	386	387	″	116	″
5,07	1	1,5	AB et DC c. 329	33[illegible]	″	334	″	″	114
5,07	1,5	1,5	AB et DC c. 331	330	″	330	″	″	113
			Troisième série.						
7,225	1	2,5	724	709	″	716	119	″	″
7,225	0	2,5	CD cond. 531	554	″	542	″	127	″
7,225	0	2,5	724	734	″	729	119	″	″
7,225	1	2,5	704	734	″	719	119	″	″
7,225	2	2,5	724	″	″	724	119	″	″
			Quatrième série.						
7,225	0	2	529	529	″	529	98	″	″
7,225	0	2	DC conduct. 394	384	379	386	″	101	″
7,225	1	2	534	535	″	534	101	″	″
7,225	1	2	DC conduct. 404	408	″	406	″	109	″
7,225	1	2	AB et DC c. 326	339	″	332	″	″	122
7,225	1,5	2	AB et DC c. 339	340	″	339	″	″	″

(*) DC conducteur indique que le conducteur DC est en communication avec le sol. AB et DC conducteur signifie que les deux conducteurs intermédiaires AB et DC communiquent au sol.

[Suite.] **Tableau N° LV.**

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

B X	M X''	P X'	Y				MOY.	$\frac{Y}{\sqrt{2}XX'}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$	$\frac{Y\sqrt{2}}{\sqrt{XX'}}$
Reprise.										
mm	mm	mm					mm			
7,225	0	2,5		574	569	"	572	95	"	"
7,225	0	2,5	DC conduct.	439	424	"	430	"	101	"
7,225	2	2,5	DC conduct.	462	469	"	465	"	101	"
7,225	2	2,5	AB et DC c.	324	329	"	326	"	"	107
7,225	1,5	2,5	AB et DC c.	334	339	"	337	"	"	107
7,225	1,5	2,5		614	609	"	612	101	"	"
Cinquième série.										
7,225	0	1,5		402	402	"	402	86	"	"
7,225	0	2,5		554	534	"	544	89	"	"
7,225	0	2,5	CD conduct.	414	421	"	417	"	97	"
7,225	1,5	2,5		519	524	"	522	"	"	"
7,225	1,5	2,5	AB et DC cond	319	334	"	326	"	"	108
7,225	0	2,5	CD cond.	414	"	"	414	"	97	"
7,225	1,5	2,5	DC conduct.	404	416	401	408	"	96	"
7,225	1,5	2,5	AB et DC cond.	324	328	"	326	"	"	108

94. On a changé la disposition des expériences suivantes, et adopté l'appareil, *fig.* 9. L'électromicromètre est le premier, le ballon le deuxième et l'électrophotomètre le troisième. H désigne la pression de l'air dans le ballon.

Tableau N° LVI.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

M X	B X''	P X'	H	Y				MOY.	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y\sqrt{2}}{\sqrt{XX'}}$
				Première série.							
mm	mm	mm	mm					mm			
10	4,34	2,5	760	DC cond.	634	630	"	632	126	"	"
11	4,34	2,5	760	DC cond.	674	679	"	676	129	"	"
12	4,34	2,5	760	DC cond.	"	"	"	704	123	"	"
12	4,34	3,5	760	DC cond.	"	"	"	764	118	"	"
				Moyenne........... ..					123		
				Reprise.							
15	4,34	2,5	215	AB et DC c.	516	517	"	516	"	"	120
15	4,34	3,5	215	AB et DC c.	599	604	"	602	"	"	118
15	4,34	4,5	215	AB et DC c.	679	687	"	683	"	"	118
17	4,34	4,5	215	AB et DC c.	754	"	"	754	"	"	122
				Moyenne.......							120
				Deuxième série.							
17	4,34	2,5	100	AB et DC c.	608	610	"	609	"	"	131
17	4,34	3,5	100	AB et DC c.	680	675	"	677	"	"	123
17	4,34	4,5	100	AB et DC c.	734	736	"	735	"	"	119
17	4,34	4,5	15	AB et DC c.	732	732	"	732	"	"	119
17	4,34	4,5	760	AB et DC c.	755	"	"	755	"	"	120
				Troisième série.							
0	5,07	3,5	760	DC cond.	514	517	518	516	122	"	"
0	5,07	2,5	530	DC cond.	354	357	"	355	120	"	"
15	5,07	2,5	375	DC cond.	559	564	"	562	92?	"	"
15	5,07	2,5	265	AB et DC c.	521	514	"	517	"	"	119
15	5,07	2,5	77,5	AB et DC c.	494	"	"	494	"	"	114
15	5,07	3,5	77,5	AB et DC c.	592	593	"	593	"	"	116
15	5,07	4,5	77,5	AB et DC c.	688	68[illegible]	"	689	"	"	119
15	5,07	5,5	77,5	AB et DC c.	786	787	"	787	"	"	122

ıs les deux premières expériences de la troisième la valeur de X des formules est celle du ballon, ılée en supposant les résistances proportionnelles aux ısions de l'air.

)es résultats que nous présentons dans le tableau LVI, ıs conclurons que la force élastique de l'air, et, par conséquent, l'intensité et la résistance de l'étincelle du ballon, sont sans influence sur la valeur de la troisième étincelle.

95. La seconde étincelle a été mesurée au moyen des appareils, *fig.* 11 et 13.

Le ballon est le premier, l'électrophotomètre le deuxième et l'électromicromètre le troisième.

TABLEAU N° LVII. — *Surface du cadre, 4 décimètres carrés.*

B X	P X'	M X''	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
			Première série.				
mm	mm	mm			mm		
5,07	2,5	2,5	394	394	394	78	"
5,07	2,5	3,5	394	394	394	78	"
5,07	2,5	4,5	394	394	394	78	"
5,07	2,5	5,5	Il est impossible d'obtenir la décharge.				
5,07	3,5	4,5	419	418	419	70	"
5,07	4,5	4,5	474	469	472	70	"
5,07	4,5	3,5	471	"	471	70	"
5,07	4,5	2,5	468	"	468	70	"
5,07	2,5	2,5	374	379	377	75	"
			Deuxième série.				
5,07	2,5	2,5	384	385	384	77	"
5,07	2,5	3,5	379	389	384	77	"
5,07	2,5	4,5	389	389	389	77	"
5,07	2,5	5,5	389	392	390	78	"
5,07	3,5	5,5	420	421	421	70	"
5,07	3,5	4,5	419	419	419	70	"
5,07	3,5	3,5	426	429	427	70	"
5,07	4,5	3,5	457	454	456	70	"
5,07	2,5	2,5	386	"	386	77	"

(Suite.) TABLEAU LVII.

Surface du cadre, 4 décimètres carrés.

E λ	P λ'	M λ''	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2\lambda\lambda'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{\lambda\lambda'}}$
			Troisième série.				
mm 7,225	mm 3,5	mm 1	504	504	mm 504	71	″
7,225	3,5	2	524	528	526	74	″
7,225	3,5	3	509	494	502	71	″
7,225	3,5	4	486	494	490	71	″
7,225	3,5	0	504	504	504	71	″
7,225	3,5	0	AB c. 316	″	316	″	63
			Quatrième série.				
7,225	2,5	0	419	423	421	70	″
7,225	2,5	0	AB c. 269	274	271	″	64
7,225	2,5	1,5	387	394	390	65	″
7,225	2,5	2,5	384	380	382	64	″
7,225	2,5	0	399	394	396	66	″
7,225	2,5	1,5	387	402	395	66	″
7,225	2,5	2,5	384	394	389	65	″

96. Il m'a paru suffisant de mesurer trois étincelles puisqu'on obtient des résultats qui confirment et étenden les lois qui régissent deux étincelles. J'ai même considér comme inutile de mesurer la première étincelle, car la me sure de la quantité d'électricité produisant chaque décharg a prouvé que les distances explosibles des deux dernièr étincelles n'exerçaient aucune influence sur la charge condensateur à l'instant de l'explosion, ainsi que cela constaté par les expériences suivantes :

Tableau N° LVIII.

B X	M X''	P X'	Nombre d'étincelles du mesureur.	B X	M X''	P X'	Nombre d'étincelles du mesureur.
Première série.				*Troisième série.*			
mm	mm	mm		mm	mm	mm	
5,07	0	0	9 à 10	5,07	0	0	13
5,07	2,5	0	AB est isolé. 14	5,07	2,5	0	AB isolé. 18
5,07	2,5	0	AB conduct. 9 à 10	5,07	2,5	0	AB conducteur 13
5,07	2,5	1	AB est isolé. 14	5,07	2,5	2	AB c., décharge impossible.
5,07	2,5	1	AB conduct. 9 à 10	5,07	2,5	2	AB isolé. 18
Deuxième série.				*Quatrième série.*			
5,07	2,5	2	AB isolé. 20	7,225	0	3,5	12 à 13
5,07	2,5	2	AB cond. 15 à 16	7,225	0	3,5	AB cond. 8 à 9
5,07	2,5	2	AB isolé. 20	7,225	1,5	3,5	AD cond. 8 à 9
5,07	2,5	2	15 à 16	7,225	1,5	3,5	AB isolé. 12 à 13
"	"	"	"	7,225	3	3,5	AB isolé. 12 à 13
"	"	"	"	7,225	3	3,5	DC cond. 12 à 13
"	"	"	"	7,225	3	3,5	AB et DC c. 8 à 9

97. Quelque soin que j'aie apporté dans mes expériences, il m'a été impossible d'obtenir, dans les résultats, la précision et la constance qu'on serait peut-être en droit d'exiger pour accorder une entière confiance aux lois qui paraissent en être la conséquence. Les physiciens qui se sont occupés de l'électricité statique, savent combien les expériences sont difficiles et souvent capricieuses. J'ai eu soin d'indiquer et d'éviter, autant que possible, les causes d'erreur; mais il y en a qui, jusqu'à présent, m'ont paru inévitables. Sans me flatter d'avoir découvert la vérité, j'ose espérer qu'on me saura quelque gré d'avoir osé m'aventurer dans une voie jusqu'alors inexplorée, et si je me trompe dans mes déduc-

tions, je trouverai bien quelque excuse dans la difficulté du sujet.

J'ai pensé que les expériences qui font l'objet principal de ce Mémoire, s'accordaient assez bien avec les idées suivantes qu'elles m'ont suggérées :

1°. Les étincelles produites par la décharge d'une batterie ont des intensités différentes qui dépendent de la quantité et de la tension de l'électricité qui passe au point d'interruption du circuit.

2°. La quantité d'électricité qui produit chaque étincelle est proportionnelle à la première distance explosible et indépendante des autres.

Dans la majeure partie des expériences, la première distance explosible a été la plus grande. Dans quelques expériences sur deux étincelles, elle a été plus petite que la seconde, mais je n'ai pas, dans ces circonstances, mesuré directement la quantité d'électricité.

Une ou deux expériences, trop incomplètes pour être rapportées, me font supposer que la charge du condensateur, au moment de l'explosion, pourrait bien être proportionnelle à la plus grande des distances explosibles. C'est un point que je m'efforcerai d'éclaircir, et dont la solution ne pourra que confirmer les faits établis par les expériences précédentes.

3°. La quantité d'électricité qui produit une étincelle est plus petite lorsque le conducteur qui la précède ou intermédiaire communique au sol. Si le conducteur intermédiaire est isolé, la quantité d'électricité qui passe est à celle qui produit l'étincelle quand il communique au sol dans le rapport de $\sqrt{2} : 1$; et, dans le premier cas, l'intensité de la lumière électrique est deux fois plus grande que dans le second.

4°. Les intensités des étincelles peuvent être exprimées par les formules suivantes :

Une étincelle,

$$I = \frac{KX^2}{Y^2R},$$

X distance explosible;
R longueur réduite, ou résistance du circuit métallique;
I et K deux constantes.

Deux étincelles; conducteur intermédiaire isolé:

(2) $$I = \frac{2KXX'}{Y^2R}.$$

Conducteur intermédiaire non isolé:

(2) $$I = \frac{KXX'}{Y^2R},$$

(1) $$I = \frac{KX^2}{Y^2R},$$

X première distance explosible;
X' deuxième distance explosible.

Trois étincelles;
Les deux conducteurs intermédiaires étant isolés:

(3) $$I = \frac{2KXX'}{Y^2R}.$$

Le deuxième conducteur intermédiaire communique au sol:

(2) $$I = \frac{2KXX''}{Y^2R},$$

(3) $$I = \frac{KXX''}{Y^2R}.$$

Les deux conducteurs intermédiaires communiquent au sol:

(1) $$I = \frac{KX^2}{Y^2R},$$

(2) $$I = \frac{KXX''}{Y^2R},$$

(3) $$I = \frac{KXX'}{2Y^2R}.$$

Les caractères (1), (2), (3) indiquent l'ordre des étincelles ; X, X', X'' les trois distances explosibles.

Les intensités de la troisième étincelle variant suivant la disposition des conducteurs intermédiaires dans les rapports de 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, et les expériences faites directement sur les quantités d'électricité du condensateur ayant montré que celles-ci varient dans le rapport de 1 : $\sqrt{2}$, il m'a paru qu'on pouvait admettre que les intensités des étincelles devaient être proportionnelles aux carrés des quantités d'électricité, et qu'on représenterait mieux les faits en adoptant les formules suivantes :

(1) $$I = \frac{2KX^2}{Y^2R} \cdot \frac{X'}{X},$$

(2) $$I = \frac{KX^2}{Y^2R} \cdot \frac{X'}{X},$$

(3) $$I = \frac{KX^2}{2Y^2R} \cdot \frac{X'}{X},$$

X représenterait la tension du condensateur, et $\frac{X'}{X}$ la tension de l'électricité au point d'interruption.

On peut généraliser ces expériences et dire que :

5°. L'intensité d'une étincelle électrique est proportionnelle au carré de la quantité d'électricité et à sa tension.

Si l'on compare ces expressions avec les lois par lesquelles M. Riess représente la chaleur dégagée en chaque point d'un circuit parcouru par la décharge d'une batterie, on trouvera une nouvelle analogie établie déjà pour une seule étincelle. Ainsi se vérifient de plus en plus les idées que nous avons précédemment exposées sur les effets calorifiques et lumineux de l'électricité.

DE LA RÉSISTANCE DES GAZ A LA TRANSMISSION ÉLECTRIQUE.

98. Les gaz opposent à la transmission électrique une résistance qui dépend de deux éléments, leur pression et leur nature.

M. Harris a publié (*Philosophical Transactions*, 1834) quelques résultats d'expériences qui l'ont conduit à admettre que la résistance des gaz était proportionnelle à leur force élastique. M. Faraday a fait connaître (*Experimental Researches in Electricity*, tome I, page 442) une série d'expériences sur l'influence que la nature des gaz exerce sur l'explosion électrique.

Dans le même recueil, page 405, M. Faraday a fait voir que pour tous les gaz la capacité inductive était la même, quelles que soient leur température et leur pression. C'est seulement par ce travail que les travaux des physiciens qui ont étudié cette question de la résistance à l'étincelle ont acquis quelque probabilité. Tous avaient négligé jusqu'à présent la capacité inductive du milieu, et cependant les quantités d'électricité nécessaires pour vaincre la résistance des gaz doivent être, d'après leur manière d'expérimenter, proportionnelles à la résistance et à la capacité inductive.

99. Je me suis proposé de déterminer pour tous les fluides gazeux et liquides les trois éléments suivants :

1°. La capacité inductive;

2°. La résistance à l'explosion électrique ;

3°. L'influence spéciale du milieu sur l'intensité de la lumière électrique.

La capacité inductive étant constante pour les gaz, j'ai employé d'abord, pour mesurer leur résistance à l'étincelle, la méthode des courants dérivés proposée et décrite par M. Faraday, en substituant à la décharge d'une machine électrique celle d'un condensateur.

Mes premières expériences, commencées en 1845, furent abandonnées parce qu'il me fut impossible d'obtenir des mesures suffisamment exactes. Les appareils que j'employai étaient ainsi disposés. Le conducteur de la décharge recevait une bifurcation, une des branches renfermait le ballon, *fig.* 4, et l'autre l'électromicromètre, *fig.* 1.

La résistance des gaz placés dans le ballon était évaluée par la distance qu'il fallait donner aux boules de l'électromicromètre pour changer la direction du courant. Dans ces expériences, j'ai trouvé que les nombres variaient souvent du simple au double. M. Faraday a parfaitement reconnu et décrit les imperfections de cette méthode. J'ai pu remarquer, comme ce physicien, que l'étincelle ayant jailli entre deux boules, donnait à celles-ci une plus grande aptitude à la décharge. Ce phénomène peut être expliqué en admettant que par l'explosion il y a formation de pointes à la surface des boules, et ces pointes augmentent la tension d'une même charge électrique. Il paraît, en outre, que les conducteurs qui ont déjà servi à une décharge, ont éprouvé une modification qui augmente leur conductibilité. Enfin les conducteurs isolés restent chargés d'électricité qui exerce une grande influence sur la tension des pôles. Quelquefois aussi, des corps étrangers placés sur les appareils, le voisinage momentané de quelques corps conducteurs communiquant au sol, sont autant de causes perturbatrices.

Après beaucoup d'essais infructueux, je suis revenu au photomètre électrique. Mais ayant reconnu que cet instrument ne pouvait mesurer que la quantité totale d'électricité qui produit l'étincelle et nullement les éléments dont je voulais isoler l'action, j'ai tenté de nouveau la méthode des courants dérivés, mais en la modifiant.

J'ai placé des étincelles avant et après les points de dérivation, et tous les conducteurs intermédiaires communiquaient au sol. J'évitai par ce moyen la plupart des causes d'erreur et surtout l'influence de l'électricité accumulée sur les conducteurs.

Je prenais pour mesure de la résistance la distance explosible dans l'air à l'électromicromètre,

1°. Quand l'étincelle partait toujours dans l'air;

2°. Quand elle existait constamment dans le gaz.

J'avais ainsi deux limites passablement constantes, et
spère pouvoir employer avec assez d'avantage cette mé-
ode des courants dérivés dans les recherches qui feront
bjet d'un nouveau travail.

NFLUENCE DE LA PRESSION DES GAZ SUR LA RÉSISTANCE A L'EXPLOSION ÉLECTRIQUE.

100. Les nombres contenus dans le tableau suivant ont
obtenus par la méthode des courants dérivés.

TABLEAU N° LIX. — *Première serie.*

PRESSION DE L'AIR.	DISTANCE de la boule du micrometre.	RAPPORT des tensions aux distances du micromètre.
mm 760	d 18,30	4,1
427	10,30	4,1
275	6,50	4,2

Deuxième série.

Dans cette série on a pris la distance minimum, c'est-
lire celle qui correspondait à une étincelle constante
ns le micromètre.

PRESSION DE L'AIR.	DISTANCE de la boule du micromètre.	RAPPORT des tensions aux distances du micromètre.
mm 750	d 22,20	3,34
530	15,50	3,42
370	11,2	3,30
200	6,2	3,22
400	11,2	3,57
555	16,1	3,44

Troisième série.

La distance des boules est maximum, c'est-à-dire que l'étincelle était constante dans le ballon.

PRESSION DE L'AIR.	DISTANCE de la boule du micromètre.	RAPPORT des tensions aux distances du micromètre.
mm 750	d 18,30	4,1
480	11,00	4,3
285	7,00	4,1
190	4,8	4,0

101. J'ai substitué aux courants dérivés la mesure au photomètre.

Nous avons vu que la capacité inductive était indépendante de la pression, et que l'intensité de l'étincelle mesurée au photomètre ne dépendait que de la résistance de l'étincelle voisine de la surface positive du condensatenr; il est visible alors qu'en laissant constante la distance explosible de la seconde étincelle, la mesure de son pouvoir éclairant sert de mesure à la résistance du gaz dans le ballon.

TABLEAU N° LX. — *Fig.* 8.

B X	P X'	H	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
			Première série.			
mm 16	mm 3,5	mm 760,0	841	841	mm 841	112
16	3,5	497,5	694	692	693	117
16	4,5	497,5	759	760	759	111
16	3,5	230,0	434	439	437	106
				Moyenne............		111

B X	P X'	H	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
			Seconde série.			
mm 16	mm 2,5	mm 760,0	749	746	mm 748	118
16	3,5	760,0	864	862	863	115
16	3,5	572,5	694	694	694	107
16	2,5	572,5	604	607	606	110
16	2,5	447,5	528	534	532	109
16	3,5	447,5	604	606	605	105
			Moyenne...........			110

Les rapports $\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$ ont été calculés en supposant que les valeurs de X ramenées à 760 millimètres étaient en raison des pressions. Il serait très-utile de disposer un appareil pour étudier l'air sous de plus hautes pressions; m'étant proposé d'examiner plusieurs gaz, j'ai remis à une autre époque les expériences relatives aux pressions. Je crois cependant qu'il est suffisamment prouvé par ce qui précède que, dans les limites où je suis resté, les lois de Harris sont exactes, et que la résistance des gaz est proportionnelle à la pression.

INFLUENCE DE LA NATURE DES GAZ SUR LEUR RÉSISTANCE A L'EXPLOSION ÉLECTRIQUE.

102. Après avoir examiné l'hydrogène, l'air et l'acide carbonique, j'ai reconnu la nécessité de mesurer l'intensité de l'étincelle obtenue directement dans chaque gaz. J'ai été forcé de modifier mon appareil et de suspendre à cet effet momentanément mes recherches sur les gaz, afin d'éviter la peine de les préparer plusieurs fois. Je n'ai pas

cru cependant devoir arrêter la publication d'expériences qui ont été très-pénibles.

J'ai employé, pour mesurer la résistance des gaz, l'appareil photométrique; après avoir introduit le gaz dans le ballon, je prenais la mesure de l'étincelle de l'électrophotomètre placé dans l'air; cette mesure effectuée, je faisais le vide dans le ballon et j'introduisais de l'air sec. Les deux tubes en plomb *s* et *s'* me permettaient d'effectuer rapidement le changement de gaz.

TABLEAU N° LXI.

Lumière rouge pourpre dans l'hydrogène. Fig. 8.

B X	P X'	Y			MOYENNE	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
		Première série. — HYDROGÈNE.				
mm 4,34	mm 2,5	534	537	538	mm 578	115
4,34	3,5	661	659	"	660	120
4,34	4,5	764	764	"	764	122
					Moyenne...........	119
		AIR.				
4,34	4,5	774	773	"	772	123
4,34	3,5	674	667	"	670	121
4,34	2,5	"	"	"	574	123
					Moyenne..........	122
		Deuxième série. — HYDROGÈNE.				
4,34	3,5	636	634	633	634	115
4,34	2,5	514	515	"	514	110
					Moyenne...........	112

[Suite.] **Tableau LXI.**

Lumière rouge pourpre dans l'hydrogène. Fig. 8.

$\frac{B}{X}$	$\frac{P}{X'}$	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
		Deuxième série. — AIR.				
mm 4,34	mm 2,5	540	540	"	mm 540	116
4,34	3,5	648	649	"	649	117
					Moyenne............	116
		Troisième série. — HYDROGÈNE.				
4,34	3,5	657	659	"	658	119
4,34	4,5	781	784	"	782	125
					Moyenne............	122
		AIR.				
4,34	3,5	703	704	"	703	127
4,34	2,5	557	561	"	559	120
4,34	3,5	ABc. 479	"	"	479	123
					Moyenne............	123

Il y a une bien légère différence entre la résistance de l'air et celle de l'hydrogène; car si l'on prend pour ces deux gaz les rapports des moyennes des valeurs de $\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$, on trouve 1,02, 1,03, 1,01. Ces nombres diffèrent trop peu de l'unité pour qu'on puisse affirmer que l'air résiste plus que l'hydrogène. Cependant la différence ayant toujours marché dans le même sens, il est possible qu'une légère différence existe entre ces deux gaz.

TABLEAU N° LXII.

B X	P X'	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
		Première série. — ACIDE CARBONIQUE.					
mm	mm					mm	
4,34	2,5	727	727	"	727	156	"
4,34	3,5	847	847	"	847	154	"
4,34	4,5	959	960	"	959	154	"
					Moyenne..............	154	
		AIR.					
4,34	2,5	534	534	"	534	115	"
4,34	3,5	664	"	"	664	120	"
4,34	4,5	750	560	"	565	128	"
					Moyenne..............	122	
		Deuxième série. — ACIDE CARBONIQUE.					
4,34	2,5	608	602	603	604	128	"
4,34	3,5	704	705	704	704	127	"
4,34	4,5	"	802	804	803	128	"
4,34	5,5	"	"	"	899	130	"
					Moyenne..............	128	
		AIR.					
4,34	2,5	497	498	"	498	107	"
4,34	3,5	564	566	"	565	102	"
4,34	4,5	664	665	"	665	106	"
4,34	5,5	765	"	"	765	110	"
					Moyenne..............	107	

[Suite.] TABLEAU LXII.

B X	P X'	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
		Troisième série. — ACIDE CARBONIQUE.					
mm 4,34	mm 4,5	839	834	834	mm 836	133	"
4,34	2,5 AB c.	454	457	454	455	"	138
4,34	3,5 AB c.	544	543	544	544	"	139
		Moyenne.............					137
		AIR.					
4,34	4,5	774	778	"	776	124	"
4,34	2,5 AB c.	414	419	"	416	"	126
		Moyenne..............				125	
		Quatrième série — ACIDE CARBONIQUE.					
5,07	2	554	"	"	554	174	"
5,07	3	684	677	"	680	174	"
5,07	4	774	774	"	774	172	"
5,07	5	625	"	"	625	171	"
		Moyenne.............				173	
		AIR.					
5,07	2	534	539	"	537	168	"
5,07	3	629	629	"	629	161	"
5,07	4	736	737	"	736	164	"
5,07	5	819	"	"	819	163	"
		Moyenne.............				164	

[Suite.] TABLEAU N° LXII.

B X	P X'.	Y			MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$	$\frac{Y}{\sqrt{XX'}}$
Cinquième série. — ACIDE CARBONIQUE.							
mm 5,07	mm 2	562	564	"	mm 563	176	"
5,07	3	654	664	"	659	169	"
5,07	4	768	769	"	768	170	"
5,07	5	"	"	"	867	172	"
		Moyenne............				172	
AIR.							
5,07	2	534	537	"	535	168	"
5,07	3	624	636	"	635	162	"
5,07	4	733	738	"	735	163	"
5,07	5	819	826	"	822	163	"
		Moyenne............				164	

Les rapports des valeurs moyennes de $\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$ pour l'acide carbonique étaient donc :

1,26 1,20 1,09 1,05 1,05

L'acide carbonique paraît donc réellement opposer au passage de l'étincelle une résistance plus grande que l'air; mais la différence que présentent ces deux gaz dans cette résistance, quoiqu'un peu plus forte que celle trouvée pour l'hydrogène et l'air, est encore trop faible pour qu'on ne puisse pas l'attribuer en partie à une différence de pression ou aux difficultés de placer les gaz dans des conditions identiques. Il est néanmoins fort remarquable que deux gaz, l'hydrogène et l'acide carbonique, ne présentent pas plus de différence dans leur résistance à l'explosion électrique.

M. Faraday avait trouvé, page 444 du Recueil déjà cité, que la résistance de l'hydrogène et de l'acide carbonique était plus faible que celle de l'air. Les nombres donnés par M. Faraday pour représenter les résistances de ces trois gaz à l'étincelle, sont : air, 19; acide carbonique, 16; hydrogène, 14. Ces nombres ne s'accorderaient pas avec les miens, car j'ai toujours trouvé l'hydrogène plus faible et l'acide carbonique plus fort que l'air. Nous terminerons ces considérations en disant que M. Faraday n'accorde pas une grande confiance aux nombres qu'il a trouvés.

Il ressort cependant un fait important des expériences du célèbre physicien anglais : il y a des gaz, l'acide chlorhydrique par exemple, qui présentent une telle différence lorsqu'on les compare à l'air, qu'il est impossible de ne pas admettre une certaine influence exercée par la nature du gaz. Il restera à examiner si la décomposition, qui, dans certains cas, est la conséquence de l'étincelle, n'est pas la cause de cette diversité d'action. La question est bien loin d'être épuisée, et sera pour moi l'objet d'un nouveau travail.

RÉSISTANCE DES LIQUIDES A L'EXPLOSION ÉLECTRIQUE.

103. Les liquides présentent, dans leurs propriétés électriques, des particularités qui rendent leur examen fort difficile. Quelques-uns, l'eau, l'alcool, l'éther, etc., mis en communication avec un corps électrisé, laissent écouler cette électricité, quelque faible que soit sa tension et quelle que soit la section du conducteur liquide.

D'autres liquides, au contraire, comme l'essence de térébenthine, sont isolants et s'électrisent par contact.

On reconnaît facilement ces deux classes de liquides au moyen d'un tourniquet électrique, qui reste immobile dans les premiers et se meut dans les seconds. Ce moyen, très-simple, permet de distinguer les liquides conducteurs des liquides isolants. Les premiers, dont la conductibilité est très-faible, résistent entièrement à une décharge de con-

densateur, même sous une très-petite épaisseur; et comme ils laissent facilement écouler l'électricité de tension, on ne peut déterminer leur pouvoir inductif. Avant de mesurer l'intensité de l'étincelle dans les liquides, j'ai essayé de déterminer leur résistance; et, dans l'essence de térébenthine, j'ai fait quelques expériences pour arriver à la connaissance de sa capacité inductive. La mobilité des molécules des liquides isolants, la tension électrique qu'acquiert toute la masse, rendent ces expériences fort incertaines. En communiquant ces premiers essais, j'ai voulu montrer toute la difficulté du sujet.

Pour évaluer la résistance des liquides, j'ai employé la méthode des courants dérivés. Les boules d'un micromètre à branches courbes, placé dans le courant dérivé, plongeaient dans le liquide contenu dans un vase en verre disposé sur un support isolant de résine; l'autre branche de dérivation correspondait à l'électromicromètre.

Avant la dérivation, on avait placé une interruption qui produisait une étincelle. Les fils intermédiaires communiquaient avec le sol.

La distance dans le liquide était constante, et l'on faisait varier la distance explosible de l'électromicromètre jusqu'à ce que l'étincelle partît toujours dans le liquide.

TABLEAU N° LXIII.

Eau.

Distance explosible.		
Liquide.	Air.	Rapport.
mm 0,25	mm 3,15	12,6
0,25	3,50	14,0
Esprit-de-vin du commerce.		
0,65	5,75	8,7
1,15	8,10	7,0

On faisait varier la distance dans le liquide, jusqu'à ce que l'étincelle partît toujours dans le liquide ou dans l'air.

La limite supérieure correspond à l'étincelle constante lans l'air; c'est l'inverse pour la limite inférieure.

TABLEAU N° LXIV.

Première série. — *Alcool absolu.*

Liquide.			Air.	Rapport.
Limite supérieure..	1,20	$0^{mm},85$	10^{mm}	11,8
Limite inférieure...	0,50			

Essence de térébenthine.

Limite supérieure..	1,30	$0^{mm},90$	10^{mm}	11,0
Limite inférieure...	0,50			

Eau distillée.

Limite supérieure..	1,10	$0^{mm},80$	10^{mm}	12,0
Limite inférieure...	0,50			

Deuxième série. — *Alcool absolu.*

Limite supérieure..	0,70	$0^{mm},60$	10^{mm}	16,6
Limite inférieure...	0,50			

Essence de térébenthine.

Limite supérieure..	0,80	$0^{mm},65$	10^{mm}	15,3
Limite inférieure...	0,50			

Troisième série. — *Essence de térébenthine.*

Limite supérieure..	0,80	$0^{mm},70$	10^{mm}	14,2
Limite inférieure...	0,60			

Alcool.

Limite supérieure..	1,60	$1^{mm},15$	$13^{mm},5$	12,0
Limite inférieure...	0,70			

Quatrième série. — *Alcool.*

Limite supérieure..	0,60	$0^{mm},45$	$7^{mm},5$	16,0
Limite inférieure...	0,30			

Essence.

Limite supérieure..	0,45	$0^{mm},35$	$7^{mm},5$	20,0
Limite inférieure...	0,25			

Je regarde comme plus exactes les expériences suivantes,

dans lesquelles on a pris, comme mesure, la distance explosible dans l'air quand l'étincelle apparaissait toujours dans ce fluide.

TABLEAU N° LXV.

Première série. — *Eau.*

Liquide.	Air.	Rapport.
mm 0,50	mm 6,8	13,5
	Éther.	
0,50	3,5	7,0

Seconde série. — *Essence de térébenthine.*

Liquide.	Air.	Rapport.
mm 0,50	mm 7,50	16,0
	8,20	
	8,50	
Moyenne...	8,00	
	Alcool absolu.	
mm 0,50	mm 6,5	12,0
	6,7	
	7,0	
	5,5	
	5,5	
	6,5	
	5,5	
Moyenne...	6,1	
	Eau.	
mm 0,50	mm 5,5	11,6
	6,5	
	5,5	
Moyenne...	5,8	
	Éther.	
mm 0,50	mm 3,75	7,8
	4,25	
	3,70	
	4,25	
Moyenne...	3,98	

Les moyennes des tableaux sont :

Air.	1
Éther.	7
Esprit-de-vin.	8
Eau.	13
Alcool.	14
Essence.	15

Les moyennes de la seconde série du tableau LXV sont :

Air.	1,0
Éther.	7,8
Eau.	11,6
Alcool.	12,0
Essence.	16,0

104. En admettant que la méthode que j'ai employée puisse donner la mesure des pouvoirs résistants des liquides, on peut espérer d'obtenir l'action de chacun d'eux sur la lumière électrique; il suffira maintenant, pour résoudre ce problème, de mesurer directement l'intensité de l'étincelle dans les liquides : il ne sera pas aussi facile de comparer les pouvoirs inducteurs. Pour les liquides isolants, comme l'essence de térébenthine, il y a quelquefois du succès; il n'en est pas de même pour les autres. Je vais rapporter deux expériences faites avec l'essence de térébenthine; elles sont assez concordantes, malgré le long intervalle de temps qui s'est écoulé entre elles.

TABLEAU N° LXVI.

MICROMÈTRE.	ÉLECTROPHOTOMÈTRE.	Y		MOYENNE.	$\frac{Y}{\sqrt{2XX'}}$
		Première série (mars 1845). — AIR.			
4mm	3mm,5	734	739	730mm	138
		Essence de térébenthine.			
4mm	4mm,5	1014	"	1014mm	"

Suite. Tableau N° LXVI.

MICROMÈTRE.	ÉLECTROPHO-NOMÈTRE.	I		MOYENNE.	$\frac{I}{\sqrt{2XX'}}$
Seconde série (mars 1850). — ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE.					
mm 1,5	mm 5	562	566	mm 564	"
1,5	6	664	672	668	"
AIR.					
6,0	6	922	926	924	109
6,0	4	804	"	804	116
Moyenne.................					112

105. En calculant la longueur en air qui produirait le même effet que la distance explosible de l'essence de térébenthine, on trouve, pour la première expérience, $5^{mm},9$; pour la seconde, $2^{mm},54$, $2^{mm},90$; et pour moyenne $2^{mm},72$. Le rapport des résistances, calculées d'après cette méthode, serait 1,9 et 1,8.

Mais nous avons trouvé 15 à 16 par l'autre procédé.

Pour expliquer cette différence, il faut admettre que la quantité d'électricité nécessaire pour acquérir une tension capable de vaincre une résistance d'essence de térébenthine, est beaucoup plus petite que dans l'air, ou, ce qui revient au même, que la capacité inductive de l'essence est beaucoup plus faible que dans l'air. Si l'on suppose que la quantité d'électricité accumulée sur le condensateur au moment de l'explosion est proportionnelle à la résistance de la première étincelle et à sa capacité inductive, l'essence de térébenthine aurait une capacité inductive huit fois plus faible que celle de l'air. Ce fait est contraire aux expériences de M. Faraday, page 404 de l'ouvrage cité, et très-probablement il faut attribuer à une autre cause que la capacité

inductive seule l'influence des liquides sur la quantité d'électricité qui produit le courant. Les expériences de M. Faraday imposent trop de confiance aux physiciens, et à juste titre, pour admettre une hypothèse qui leur est contraire.

106. Il faut éviter, quand on opère sur l'essence de térébenthine, de laisser les conducteurs chargés d'électricité après l'explosion. J'ai eu beaucoup de peine à terminer mes premières expériences. Après chaque étincelle on voit, entre les boules polaires, des corps légers qui conduisent l'électricité, et qui ne sont autre chose, comme je m'en suis assuré au microscope, que des filaments qui flottent dans le liquide. A chaque explosion l'essence est décomposée; le pôle positif est très-net, et le pôle négatif est couvert de charbon qui se dépose aussi sur les filaments placés dans le trajet de l'étincelle.

MÉMOIRE SUR LA DOUBLE RÉFRACTION ELLIPTIQUE DU QUARTZ;

PAR M. J. JAMIN.

Il existe peu de phénomènes de physique aussi remarquables que ceux dont on est témoin quand on place une lame de cristal de roche dans le trajet d'un rayon polarisé et éteint par un prisme de Nichol : le faisceau redevient alors visible en se colorant de teintes très-diverses, très-vives si l'épaisseur du cristal n'est pas très-grande, et variant avec elle comme les couleurs des anneaux. Cette remarquable action d'une substance cristallisée, qui paraît en avoir le privilége exclusif, découverte par M. Arago en 1811, devint bientôt l'objet des études les plus sérieuses. M. Biot, pour réduire le phénomène à sa plus grande simplicité, examina la modification que subissait un rayon de lumière simple dans son passage à travers le cristal, reconnut qu'il restait complétement polarisé, mais que son azimut avait été changé et dévié tantôt vers la droite, tan-

tôt vers la gauche de l'observateur, suivant les échantillons soumis à l'épreuve; il établit que cette rotation était proportionnelle à l'épaisseur de la lame et en raison inverse du carré de la longueur des ondes.

L'analyse expérimentale du phénomène découvert par M. Arago était alors complète, mais la question théorique n'avait pas été aussi heureusement résolue, lorsque Fresnel, sans rien préjuger sur la constitution du cristal, expliqua la modification qu'il imprimait à la lumière, par une hypothèse aussi neuve que remarquable. Il imagina que le rayon incident se décomposait dans le quartz en deux faisceaux exécutant des vibrations circulaires de sens inverse, se propageant avec des vitesses inégales, et se réunissant à l'émergence pour recomposer un rayon unique; un calcul simple démontra que cette action supposée se réduisait à une rotation du plan de polarisation du rayon incident, une expérience démonstrative vint confirmer l'hypothèse en séparant les deux rayons circulaires à leur sortie du cristal, et il ne resta à chercher que la cause encore inconnue de cette singulière modification de la lumière.

Depuis cette époque on compte beaucoup de recherches sur cette matière, et on en remarque quelques-unes; mais le travail de M. Airy est celui qu'il m'importe le plus de rappeler, à cause de l'usage que j'en ferai et en vue du but que je me propose.

Quand au lieu de tailler dans un cristal de roche une lame perpendiculaire à l'axe, on en détache une plaque parallèle, on reconnaît tous les phénomènes présentés par un cristal à un axe sans en remarquer de particuliers; l'action anormale a disparu, mais elle est sensible à des degrés divers, entre ces deux cas extrêmes, où le rayon transmis se meut parallèlement ou perpendiculairement à l'axe, complique les actions ordinaires de la double réfraction, et fait apparaître des phénomènes intermédiaires que Fresnel avait négligés, et que M. Airy a étudiés.

Il a imaginé que les deux rayons circulaires de Fresnel se transforment en deux vibrations qui s'exécutent en sens inverse, suivant deux ellipses dont les grands axes sont à angle droit, qui s'allongent de plus en plus quand on incline le cristal, et se réduisent à deux droites perpendiculaires dans le cas de la transmission suivant l'axe; les deux rayons sont alors rectilignement polarisés : ce sont les rayons ordinaire et extraordinaire.

Sans rien préciser, ni sur la loi de variation des axes de ces ellipses, ni sur celle des vitesses des deux faisceaux réfractés, et admettant seulement que ces deux éléments du problème varient d'une manière continue entre les limites qu'ils atteignent aux deux cas extrêmes, M. Airy a calculé les phénomènes présentés par le quartz, les a discutés avec soin, et a suffisamment justifié son hypothèse, en montrant qu'elle reproduit les expériences d'une manière générale.

Il reste aujourd'hui à compléter ce beau travail, en déterminant le rapport des axes dans chacune des deux ellipses des rayons réfractés, et la différence de leurs vitesses de propagation. C'est cette question que je vais traiter.

Soient xx', yy' deux axes de coordonnées rectangulaires représentant les plans parallèles ou perpendiculaires au plan d'incidence du rayon, sur une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe. Polarisons la lumière dans le plan d'incidence, la vibration dirigée suivant yy' sera

$$y = \mathrm{A} \sin \xi.$$

Nous la décomposerons en deux rayons oscillant en sens inverses, suivant deux ellipses ayant leurs axes dirigés suivant les plans principaux; k et k' représenteront dans chacune d'elles les rapports de ces axes,

$$\left.\begin{array}{l} x = \cos \xi \\ y = k \sin \xi \end{array}\right\}, \quad \left.\begin{array}{l} x' = -\cos \xi \\ y' = k' \sin \xi \end{array}\right\},$$

équations qui reproduiront la vibration incidente, si

$$A = k + k'.$$

Après avoir traversé le cristal, ces deux rayons auront une différence de marche δ.

$$(1)\qquad \begin{cases} x = \cos\xi \\ y = k\sin\xi \end{cases},\qquad \begin{cases} x' = -\cos(\xi+\delta) \\ y' = k'\sin(\xi+\delta) \end{cases}.$$

Tous les phénomènes présentés par le quartz dépendront uniquement des valeurs que prendront, sous les diverses incidences, les quantités k, k' et δ. Ce sont les inconnues que nous allons déterminer, et, pour cela, exprimons d'abord les vibrations du rayon émergent; elles seront :

$$\begin{aligned} x + x' &= \cos\xi - \cos(\xi+\delta) \\ &= \cos\xi\,(1-\cos\delta) + \sin\xi\sin\delta = A\sin(\xi+\varphi), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y + y' &= k\sin\xi + k'\sin(\xi+\delta) \\ &= \cos\xi\,(k'\sin\delta) + \sin\xi\,(k + k'\cos\delta) = B\sin(\xi+\varphi'). \end{aligned}$$

En posant

$$A^2 = (1-\cos\delta)^2 + \sin^2\delta = 4\sin^2\frac{\delta}{2},$$

$$B^2 = k'^2\sin^2\delta + (k + k'\cos\delta)^2 = (k+k')^2 - 4kk'\sin^2\frac{\delta}{2},$$

$$\tang\varphi = \frac{1-\cos\delta}{\sin\delta} = \tang\frac{\delta}{2},$$

$$\tang\varphi' = \frac{k'\sin\delta}{k + k'\cos\delta} = \frac{2k'\sin\frac{\delta}{2}\cos\frac{\delta}{2}}{k + k' - 2k'\sin^2\frac{\delta}{2}},$$

ces deux rayons polarisés à angle droit auront une différence de marche $(\varphi' - \varphi)$ et un rapport d'intensité égal à $\frac{B^2}{A^2}$, dont les valeurs sont

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} \text{tang}(\varphi'-\varphi) &= \frac{2k'\sin\frac{\delta}{2}\cos\frac{\delta}{2} - \text{tang}\frac{\delta}{2}\left(k+k'-2k'\sin^2\frac{\delta}{2}\right)}{k+k'-2k'\sin^2\frac{\delta}{2}+2k'\sin^2\frac{\delta}{2}} \\ &= \text{tang}\frac{\delta}{2}\,\frac{k'-k}{k'+k} = n, \\ \frac{B^2}{A^2} &= \frac{(k+k')^2}{4\sin^2\frac{\delta}{2}} - kk' = m^2. \end{aligned} \right.$$

m et n peuvent se déterminer expérimentalement. J'ai fait connaître, en effet, dans mon Mémoire sur la réflexion à la surface des corps transparents (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 271), un appareil qui peut être utilisé ici, et dont je répète sommairement la description et les usages.

Deux lames minces de quartz légèrement prismatiques, taillées parallèlement à l'axe, sont superposées de manière à croiser leurs axes à angle droit, et à opposer la partie la plus épaisse de l'une à la plus mince de l'autre. Tout faisceau qui traversera ce système donnera deux rayons ordinaire et extraordinaire dans la première lame, qui deviendront extraordinaire et ordinaire dans la seconde. Par conséquent, leur différence de marche à la sortie dépendra de la différence des épaisseurs traversées.

Si nous plaçons ces quartz dans le trajet d'un faisceau polarisé à 45 degrés de leurs axes et éteint par un prisme de Nichol, nous verrons une frange noire sur les points d'égale épaisseur, et à droite et à gauche des bandes alternativement brillantes et obscures, larges de 2 centimètres environ.

L'une des lames de quartz est mise en mouvement parallèlement à son axe par une vis micrométrique appréciant un centième de millimètre. Quand on la fait marcher, on déplace les franges en déplaçant les épaisseurs superposées, et l'on amène successivement leur milieu en contact

avec deux fils parallèles très-fins, et servant à isoler au milieu du champ de vision une partie restreinte du compensateur. Si c'est la frange obscure centrale, les deux rayons qui ont traversé le quartz n'ont pas de différence de marche entre les fils; si c'est la suivante, ils en ont une égale à une longueur d'onde; et si l'on a fait marcher la vis d'une fraction quelconque de l'intervalle qui sépare deux franges, on a entre les fils une différence de marche égale à la même fraction de longueur d'onde.

Revenant à l'expérience du quartz, interposons dans le trajet du faisceau qui a traversé la lame ce compensateur dont les axes seront exactement dirigés suivant les axes xx', yy'; les composantes $x+x'$, $y+y'$ se réfracteront sans se diviser, et leur différence de phase $\varphi'-\varphi$, se retranchant de celle occasionnée par le compensateur, déterminera un déplacement des franges qui sera mesuré par le micromètre : $\varphi'-\varphi$ sera, au signe près, égale à la différence de marche du compensateur, et s'exprimera par une fraction de longueur d'onde égale à la fraction de largeur de franges qui marquera le déplacement.

En second lieu, comme les deux vibrations $x+x'$ et $y+y'$ traversent le compensateur sans décomposition, et par suite sans changer d'intensité, et leur différence de phase y étant réduite à zéro, elles reproduiront une vibration rectiligne dans un azimut dont la tangente est $\frac{B}{A}$ ou m, qui sera expérimentalement mesuré par la condition que la frange centrale prenne son maximum d'obscurité.

Après avoir remplacé dans les équations (2) les valeurs de m et de tang $(\varphi'-\varphi)$ ou n, il restera trois inconnues, k, k' et δ, et le problème serait indéterminé si l'expérience ne nous fournissait une troisième équation; cela est heureusement possible.

Changeons le plan de polarisation du rayon incident, et faisons tomber sur le quartz une vibration dirigée suivant

l'axe des x,

$$x = (k + k')\sin\xi;$$

décomposons-la en deux vibrations elliptiques

$$\left.\begin{array}{l} x = a\sin\xi \\ y = -\,ka\cos\xi \end{array}\right\}\searrow, \quad \left.\begin{array}{l} x' = a'\sin\xi \\ y' = k'a'\cos\xi \end{array}\right\}\nearrow,$$

elles devront satisfaire à la condition de donner suivant l'axe des y une résultante nulle, et de reproduire suivant l'axe des x la vibration incidente

$$\begin{array}{l} a + a' = k + k', \\ -\,ka + k'a' = 0, \end{array} \quad \text{d'où} \quad \begin{array}{l} a = k', \\ a' = k. \end{array}$$

Alors, au moment de leur émergence, les deux rayons elliptiques seront

$$\left.\begin{array}{l} x = k'\sin\xi \\ y = -\,kk'\cos\xi \end{array}\right\}\searrow, \quad \left.\begin{array}{l} x' = k\sin(\xi + \delta) \\ y' = kk'\cos(\xi + \delta) \end{array}\right\}\nearrow.$$

Si l'on reproduit maintenant les calculs que nous avons faits pour le cas précédent, on arrive, après les mêmes transformations, aux formules

$$(3) \qquad \operatorname{tang}(\psi' - \psi) = n = \operatorname{tang}\frac{\delta}{2}\,\frac{k' - k}{k' + k},$$

$$(4) \qquad \frac{B'^2}{A'^2} = m'^2 = \frac{4k^2k'^2\sin^2\frac{\delta}{2}}{(k + k')^2 - 4kk'\sin^2\frac{\delta}{2}}.$$

Multiplions m^2 par m'^2, et il vient

$$k^2k'^2 = m^2m'^2.$$

Or, en effectuant les expériences dans ces deux cas, on trouve que les azimuts dont les tangentes sont m et $\frac{1}{m}$, ont des valeurs égales, ou différentes de quantités qui peuvent être mises sur le compte des erreurs d'observation ; c'est ce que démontrent les nombres inscrits dans les troisième et quatrième colonnes du tableau n° I, page 66 : nous pose-

rons alors

$$kk'=1,\quad k'=\frac{1}{k}.$$

Ainsi les ellipses d'oscillation dans les deux rayons réfractés sont semblables, mais placées à 90 degrés l'une de l'autre, de sorte que le grand axe de l'une est parallèle au petit axe de l'autre; résultat qu'on est tenté d'admettre à priori, quand on considère qu'aux deux limites extrêmes, les ellipses dégénèrent en cercles ou en lignes droites, et qu'il ne faut cependant considérer que comme une approximation, puisque les deux faisceaux ne suivent pas identiquement la même direction dans le cristal.

Quoi qu'il en soit, cette équation de condition réduit à deux nos inconnues, et nous permet de résoudre le problème.

Les équations (2)

$$n=\operatorname{tang}\frac{\delta}{2}\,\frac{k'-k}{k+k'},$$

$$m^2=\frac{(k+k')^2}{4\sin^2\frac{\delta}{2}}-kk',$$

peuvent s'écrire sous une forme plus simple; on tire en effet de la première

$$k=k'\,\frac{\operatorname{tang}\frac{\delta}{2}-n}{\operatorname{tang}\frac{\delta}{2}+n},$$

$$\frac{(k+k')^2}{4\sin^2\frac{\delta}{2}}=\frac{k'^2}{\left(\operatorname{tang}\frac{\delta}{2}+n\right)^2\cos^2\frac{\delta}{2}},$$

$$kk'=k'^2\,\frac{\sin^2\frac{\delta}{2}-n^2\cos^2\frac{\delta}{2}}{\left(\operatorname{tang}\frac{\delta}{2}+n\right)^2\cos^2\frac{\delta}{2}},$$

et, en remplaçant dans la seconde, elle donne

$$m^2 = k'^2 \frac{1 - \sin^2\frac{\delta}{2} + n^2 \cos^2\frac{\delta}{2}}{\left(\tang\frac{\delta}{2} + n\right)^2 \cos^2\frac{\delta}{2}} = k'^2 \frac{1 + n^2}{\left(\tang\frac{\delta}{2} + n\right)^2},$$

$$k' = \pm \frac{m\left(\tang\frac{\delta}{2} + n\right)}{\sqrt{1 + n^2}},$$

En mettant cette valeur de k' dans la première des équations (2), et remplaçant k' par $\frac{1}{k}$, on arrive aux formules

(5)
$$\left\{\begin{aligned} k &= \pm \frac{m\left(\tang\frac{\delta}{2} + n\right)}{\sqrt{1 + n^2}}, \\ \frac{1}{k} &= \pm \frac{m\left(\tang\frac{\delta}{2} - n\right)}{\sqrt{1 + n^2}}. \end{aligned}\right.$$

k et $\frac{1}{k}$ doivent avoir le même signe, sans quoi les deux mouvements elliptiques auraient le même sens, contrairement aux conditions du problème; d'ailleurs, ces quantités doivent être positives ou négatives suivant le sens de rotation des quartz. En multipliant les équations (5), et les retranchant, on a enfin

(6)
$$\left\{\begin{aligned} \tang^2\frac{\delta}{2} &= n^2 + \frac{1 + n^2}{m^2}, \\ \frac{1}{k} - k &= \pm \frac{2mn}{\sqrt{1 + n^2}}. \end{aligned}\right.$$

Au moyen de ces formules on calculera δ et k, d'après les valeurs numériques que l'expérience aura données à m et n; mais, avant d'en faire usage, quelques observations sont nécessaires.

δ, étant proportionnelle à l'épaisseur de la lame de quartz, pourra devenir plus grande que 180 degrés, et ne pas être exprimée sans amphibologie par la tangente de $\frac{\delta}{2}$. Mais

on remarquera que dans le cas de l'incidence normale les deux rayons réfractés sont polarisés circulairement, c'est-à-dire que k et k' sont égaux à ± 1; la vibration émergente est rectiligne et fait, avec la vibration incidente, un angle R, dont la tangente $\frac{x+x'}{y+y'}$ est

$$\operatorname{tang} R = \frac{x+x'}{y+y'} = \pm \frac{\cos \xi - \cos(\xi + \delta_0)}{\sin \xi + \sin(\xi + \delta_0)} = \pm \operatorname{tang} \frac{\delta_0}{2},$$

$$\delta_0 = \pm 2R.$$

La valeur initiale δ_0, correspondante à l'incidence normale, sera donc double de la rotation du plan de polarisation, et pourra toujours être trouvée sans amphibologie; puis, à mesure que l'incidence augmentera, les valeurs de δ croîtront continûment à partir de δ_0.

La seconde des équations (6) se calculera très-facilement; on a

$$k = \pm \left(\frac{mn}{\sqrt{1+n^2}} \pm \sqrt{1 + \frac{n^2 m^2}{1+n^2}} \right).$$

Posons

$$\frac{mn}{\sqrt{1+n^2}} = m \sin(\varphi' - \varphi) = \operatorname{tang} a,$$

$$k = \pm \left(\operatorname{tang} a \pm \sqrt{1 + \operatorname{tang}^2 a} \right) = \pm \begin{cases} \operatorname{tang} \frac{90 - a}{2}, \\ \cot \frac{90 - a}{2}. \end{cases}$$

Le double signe correspond aux deux variétés de quartz à rotation droite ou gauche, et les tangente ou cotangente de $\frac{90 - a}{2}$ expriment k ou $\frac{1}{k}$.

Pour déterminer m et n, j'employais l'appareil que M. Soleil a construit pour mes recherches sur la réflexion. Il me suffira de rappeler qu'il est muni de cercles divisés pour mesurer les incidences et les azimuts des rayons réfléchis et réfractés; de prismes de Nichol pour poraliser et

analyser la lumière, et de pièces servant à orienter les cristaux sur lesquels on opère. Je plaçais le compensateur dans le trajet du rayon réfracté, de manière à donner aux rayons ordinaire et extraordinaire qui le traversent une différence de phase connue; elle était détruite par l'action du cristal, alors $\varphi' - \varphi$ était égale et de signe contraire à la phase du compensateur, et la cotangente de l'azimut de polarisation rétablie était égale à m.

On rencontre dans l'emploi de cette méthode une difficulté qui tient à la dispersion produite par le quartz, dispersion sensible déjà quand il est très-mince, et tellement grande quand son épaisseur atteint quelques millimètres, que toute détermination devient impossible. Un verre rouge, interposé dans le trajet, ne diminue cette impossibilité que pour les petites incidences, et la laisse subsister en entier quand l'inclinaison dépasse quelques degrés; la lumière solaire, décomposée par le prisme, est toujours mêlée de blanc et ne réussit pas mieux. Mais une lampe alimentée par l'alcool salé, à double courant d'air et à mèches concentriques, donne une lumière admirablement homogène, qui ne laisse apercevoir dans les phénomènes aucune trace de coloration.

J'ai exécuté une série d'expériences sur une plaque dont l'épaisseur est $3^{mm},750$. Elle avait été choisie pour sa pureté extrême, au milieu d'un grand nombre d'autres, dans les ateliers de M. Soleil. Dans le tableau suivant, on a placé à côté des résultats bruts de l'expérience, les valeurs de k et de $\frac{\delta}{2\pi e}$ ou d, c'est-à-dire les rapports des axes des ellipses, et la différence de marche pour une plaque de 1 millimètre d'épaisseur.

Tableau n° I. — *Valeurs des rapports des axes et des différences de marche, pour une plaque de 1 millimètre d'épaisseur.*

INCIDENCES.	$(\varphi' - \varphi)$.	ARC TANGENTE		RAPPORT des axes k		DIFFÉRENCE	DIFFÉRENCE de marche d		DIFFÉRENCE
		m.	$\frac{1}{m}$.	observé.	calculé		observée	calcul.	
1°. 5′	10°.34′	7°.30′	6°.45′	0,972	0,980	—0,008	0,123	0,120	+0,003
2. 0	24.17	8.50	9 10	0,934	0,934	+0,000	0,121	0,120	+0,001
2.31	38.44	10.15	10.15	0,893	0,898	—0,005	0,122	0,121	+0,001
3.11	51.49	10.30	12. 8	0,855	0,843	+0,012	0,123	0,121	+0,001
3.49	65.34	15. 7	14.15	0,789	0,783	+0,006	0,124	0,123	+0,001
4.27	79.19	17 45	18. 0	0,732	0,719	+0,013	0,128	0,126	+0,002
5.15	90+ 0. 0	24. 0	25.40	0,639	0 661	—0,052	0,133	0,132	+0,001
7.17	+ 3. 4	24. 7	26. 0	0,637	0,632	+0,005	0,137	0,132	+0,005
6.35	+16.49	36.45	35.15	0,590	0,506	+0.084	0,145	0,148	—0,003
7.41	+30.34	46. 0	46.35	0,445	0,415	+0,030	0,176	0,168	+0,008
8.26	+44.19	56.15	58.15	0,385	0,360	+0,025	0,188	0,174	+0,014
9.28	+58. 4	70.50	70.50	0,299	0,299	0,000	0,221	0,216	+0,005
9.50	+71.49	78. 0	78.45	0,303	0,280	+0,023	0,248	0,228	+0,020
10.39	+85.34	87.30	87. 0	0,285	0,245	+0,040	0,261	0,257	+0,004
11.12	180+ 0. 0	90. 0	90. 0	"	"	"	0,266	0,278	—0,012
11.35	+10.34	84. 0	84.45	0,252	0,209	+0,043	0,284	0,294	—0,010
11.44	+24.17	81.45	81.13	0,176	0,205	—0,029	0,304	0,301	+0,003
12.20	+38.44	77. 0	76.15	0,183	0,186	—0,003	0,327	0,327	0,000
12.37	+51.49	73.52	74 15	0,176	0,178	—0,002	0,348	0,314	+0,034
13.12	+65.34	71. 0	71.55	0,178	0,162	+0,016	0,366	0,372	—0,006
13.28	+79.19	70.45	71.15	0,170	0,158	+0,012	0,385	0,381	+0,004
13.59	270+ 0. 0	72. 0	72.15	0,157	0,146	+0,011	0,400	0,392	+0,008
14 1	+ 3. 4	72. 2	72.20	0,157	0,146	+0,011	0,403	0,409	—0,006
14.28	+16.49	74. 5	73.45	0,147	0,137	+0,010	0,432	0,433	—0,001
14.43	+30.34	76. 5	76. 0	0,141	0,132	+0,009	0,444	0,447	—0,003
14.58	+44.19	76.50	76.30	0,161	0,129	+0,032	0,474	0,461	+0,013
16.15	360+ 0. 0	90. 0	90. 0	"	"	"	0,533	0,534	—0,001
16.43	+24.17	84 0	84. 0	0,125	0,105	+0,020	0,569	0,565	+0,004
17.15	+51.49	82. 0	81.45	0,090	0,097	—0,007	0,573	0,599	—0,026
17.40	+65.34	80.15	80.10	0,094	0,093	+0,001	0,631	0,627	+0,004
17.56	+79.19	79.30	79.55	0,091	0,090	+0,001	0,651	0,644	+0,007
18.16	450+ 0. 0	80. 0	80. 0	0,087	0,087	0,000	0,666	0,667	—0,001
18.28	+16.49	79. 0	80.30	0,093	0,085	+0,008	0,691	0,780	+0,011
20. 1	540+ 0. 0	90. 0	90. 0	"	"	"	0,800	0,792	+0,008
20.48	+51.49	83.45	83.30	0,070	0,067	+0,003	0,877	0,850	+0,027
21.34	+79.19	82.45	82.49	0,064	0,064	0,000	0,917	0,911	+0,006
21.40	630+ 0. 0	83. 0	83. 0	0,061	0,062	—0,001	0,933	0,919	+0,014
22. 0	+16.49	84. 0	83.30	0,057	0,060	—0,003	0,958	0,945	+0,013
23.15	720+ 0. 0	90. 0	90. 0	"	"	"	1,066	1,100	—0,034

Après avoir fait les expériences dont on vient de voir les résultats, je devais me préoccuper de la loi de variation des quantités k et d. J'ai d'abord essayé de vérifier une idée qu'avait émise M. Airy, et qui paraissait très-probable. On sait que dans les cristaux à un axe la surface des ondes qui se propagent ordinairement et extraordinairement est figurée par une sphère et un ellipsoïde tangents à l'extrémité de l'axe du cristal. Il résulte de cette construction, comme de l'expérience, que les rayons réfractés dans la direction de l'axe se propagent avec la même vitesse. Comme cette conséquence ne s'applique pas au quartz, il était nécessaire de chercher une autre loi, et, ce qui paraissait le plus naturel, était de représenter la marche des rayons elliptiques par une construction analogue à celle d'Huyghens, mais plus générale, et qui admît une différence de vitesse suivant l'axe. M. Airy avait alors supposé deux ellipsoïdes dont les axes de révolution, suivant l'axe, fussent inégaux, sans toutefois introduire cette considération dans ses calculs et sans la soumettre à l'expérience. Quelque simple qu'elle soit, quelque probable qu'elle paraisse, cette hypothèse n'est cependant pas vraie; elle satisfait aux limites des indices, mais elle est toujours en désaccord avec l'expérience pour les cas intermédiaires.

J'ai alors prié M. Cauchy d'appliquer au cristal de roche sa théorie générale de la double réfraction. Il a bien voulu s'occuper du problème, et a été conduit à des formules générales d'une grande complication; mais, en y introduisant la restriction que les angles de réfraction soient très-petits, elles se réduisent, pour première approximation, à une forme très-simple. Comme l'expérience m'avait montré que les phénomènes particuliers au quartz cessent d'être sensibles à une petite distance de l'axe, j'ai accepté cette première approximation comme devant être suffisante. Voici quelles sont ces formules, dont M. Cauchy doit publier la démonstration.

En appelant toujours d la différence de marche des deux

rayons elliptiques au sortir de la lame, d_0 la valeur particulière de d sous l'incidence normale, on a

$$\frac{d^2 - d_0^2 \cos^4 r}{\sin^4 r} = p^2,$$

p étant une constante que l'on calcule par la relation suivante :

$$p = \frac{n}{n'} \frac{e}{l} (n' - n).$$

Mes expériences donnent à d_0 la valeur $(0,1200)\,l$.

J'ai pris la valeur de n donnée par Malus, et j'ai mesuré directement $n' - n$ qui est égal à $(0,00905)$, l'épaisseur e est 1 millimètre, la longueur d'ondulation $l = 0^m,000561$: ces données assignent à p la valeur $16,034$.

La relation par laquelle j'ai calculé k était

$$k = \pm \left(\frac{mn}{\sqrt{1 + n^2}} \pm \sqrt{1 + \frac{m^2 n^2}{1 + n^2}} \right);$$

celle à laquelle arrive M. Cauchy est identique,

$$k = \pm (h \pm \sqrt{1 + h^2}),$$

h étant fourni par la relation

$$h = \frac{p}{d_0} \operatorname{tang}^2 r.$$

Cette identité de forme dans les équations montrait déjà que les circonstances générales du phénomène étaient expliquées par la théorie; mais celle-ci permet de calculer d et k, et le tableau précédent ne laisse aucun doute sur l'exactitude des valeurs particulières qu'elle fournit sous chaque incidence. On pourra remarquer cependant entre les valeurs de k des écarts assez considérables, il faut en bien préciser la signification. En comparant les deux formules théorique et expérimentale qui expriment k, on a la relation

$$h = \frac{mn}{1 + n^2} = m \sin(\varphi' - \varphi),$$

dans laquelle m exprime la tangente des angles inscrits dans les colonnes 3 et 4. On remarquera que ces angles croissent rapidement et convergent vers 90 degrés; les inexactitudes de l'expérience se traduiront conséquemment en erreurs très-grandes dans le calcul de m, et, par suite, de k. Pour comparer réellement l'expérience et la théorie, il faut calculer les angles observés dont la tangente est m,

$$m = \frac{h}{\sin \overline{\varphi' - \varphi}} = \frac{p \tang 2r}{d_0 \sin \overline{\varphi' - \varphi}},$$

et comparer les angles trouvés par cette formule à ceux qu'on a déterminés par l'expérience, les écarts sont tout à fait explicables par les erreurs d'expérimentation.

La méthode que j'ai suivie a l'inconvénient d'introduire dans le calcul de k et d les deux quantités m et n, et, par conséquent, d'introduire les deux erreurs commises dans leur détermination; il est possible de la simplifier et de lui donner une plus grande précision.

Tous les physiciens savent qu'en plaçant entre deux tourmalines une lame de quartz perpendiculaire à l'axe, on aperçoit des anneaux concentriques alternativement brillants et obscurs, et que la croix noire qui accompagne ordinairement ce phénomène dans les cristaux à un axe ne se manifeste qu'à une certaine distance du centre, c'est-à-dire quand la lumière est très-oblique à l'axe. Si, au lieu d'éclairer le cristal par une lumière convergente, on le place dans le trajet d'un faisceau parallèle polarisé dans le plan d'incidence et éteint par un prisme de Nichol, on verra apparaître les mêmes anneaux en inclinant le quartz; mais, comme on n'en verra qu'un arc très-restreint, ils produiront dans le champ de vision des maximas et des minimas, alternatifs pour des incidences que l'on pourrait mesurer, et qui serviront à trouver d.

Nous avons, en effet, déduit des équations (1),

$$x + x' = A \sin(\xi + \varphi), \quad A^2 = 4 \sin^2 \frac{\delta}{2},$$

$$y' = By + \sin(\xi + \varphi).$$

La lumière étant toujours polarisée dans le plan d'incidence, les anneaux obscurs ou brillants apparaîtront quand $x + x'$ ou A prendra des valeurs minimas ou maximas, et cela aura lieu toutes les fois que $\sin \frac{\delta}{2}$ deviendra égal à o ou à 1; les anneaux correspondront ainsi aux valeurs de $\frac{\delta}{2}$,

$$0, \quad \frac{2\pi}{2}, \quad \frac{4\pi}{2}, \quad \frac{6\pi}{2}, \ldots \quad \text{obscurs},$$

$$\frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2}, \quad \frac{5\pi}{2}, \ldots \quad \text{brillants},$$

ou aux valeurs de δ,

$$0, \quad 2\pi, \quad 4\pi, \quad 6\pi, \ldots \quad \text{obscurs},$$

$$\pi, \quad 3\pi, \quad 5\pi, \ldots \quad \text{brillants}.$$

On pourra donc, sans le secours du compensateur, déterminer ces incidences pour lesquelles δ aura une valeur connue. En opérant sur des lames de diverses épaisseurs, on pourra multiplier les résultats, et comme les différences de marche sont toujours proportionnelles aux épaisseurs de la lame, on en déduira celles que donnerait une plaque de 1 millimètre d'épaisseur.

J'ai réuni dans le tableau suivant deux séries d'expériences effectuées de cette manière sur deux lames; la première a une rotation gauche et une épaisseur égale à $7^{mm},180$; la seconde, qui tourne à droite, est épaisse de $7^{mm},335$. Ici encore l'accord entre l'expérience et le calcul est complet.

Tableau n° II. — *Valeurs des différences de marche pour une lame de 1 millimètre.*

INCIDENCES SUR LES LAMES		DIFFÉRENCE DE MARCHE d		DIFFÉRENCE.
Indigo	Verte.	observée.	calculée.	
° '	° '			
5.25	"	0,135	0,133	+ 0,002
"	7.37	0,163	0,167	— 0,004
9.15	"	0,205	0,210	— 0,005
"	9.31	0,218	0,225	— 0,007
"	11. 6	0,272	0,272	0,000
11. 8	"	0,273	0,276	— 0,003
"	12.24	0,327	0,330	— 0,003
12.40	"	0,341	0,342	— 0,001
"	13.32	0,381	0,384	— 0,003
14. 5	"	0,383	0,413	— 0,030
"	14.34	0,436	0,439	— 0,003
15.20	"	0,478	0,482	— 0,004
"	15.33	0,490	0,494	— 0,004
16.30	"	0,546	0,552	— 0,006
"	16.31	0,544	0,553	— 0,009
"	17.24	0,599	0,610	— 0,011
17.40	"	0,614	0,626	— 0,012
"	18. 7	0,669	0,649	+ 0,020
18.39	"	0,682	0,693	— 0,011
"	18.51	0,708	0,707	+ 0,001
19.42	"	0,751	0,768	— 0,017
"	19.50	0,762	0,778	— 0,016
20.27	"	0,819	0,824	— 0,005
"	20 26	0,817	0,823	— 0,006
"	21. 2	0,871	0,869	+ 0,002
21.30	"	0,887	0,905	— 0,018
"	21.47	0,926	0,928	— 0,002
22. 6	"	0,955	0,953	+ 0,002
"	22.26	0,980	0,980	0,000
22.55	"	1,026	1,021	+ 0,005
"	23. 3	1,035	1,033	+ 0,002
"	23 41	1,089	1,085	+ 0,004
23.43	"	1,092	1,088	+ 0,004
"	24.22	1,144	1,144	0,000
24.30	"	1,160	1,160	0,000
"	24.53	1,198	1,189	+ 0,009
25.17	"	1,231	1,225	+ 0,006
"	25.31	1,252	1,242	+ 0,010
25,40	"	1,296	1,259	+ 0,037
"	26. 8	1,307	1,302	+ 0,005
26. 7	"	1,365	1,301	+ 0,064
"	26.40	1,361	1,351	+ 0,010

Dans le cas de ces diverses incidences correspondants aux anneaux brillants ou obscurs, les formules (6)

$$\tan \frac{\delta}{2} = n^2 + \frac{1+n^2}{m^2},$$

$$\frac{1}{k} - k = \pm \frac{2mn}{\sqrt{1+n^2}},$$

donnent, pour les anneaux obscurs,

$$\tan \frac{\delta}{2} = 0, \quad n = 0, \quad m = \infty,$$

et alors

$$\frac{1}{k} - k = \frac{0}{0}.$$

Il y a indétermination pour les valeurs de k; mais, pour les anneaux brillants,

$$\tan \frac{\delta}{2} = \infty, \quad n = \infty,$$

et

$$\frac{1}{k} - k = \pm 2m.$$

On placera le compensateur de manière à donner aux rayons qui le traversent une différence de phase égale à 90 degrés, et on cherchera les angles de polarisation rétablie; m sera, comme toujours, la cotangente de l'azimut observé, k pourra alors se déterminer par une seule mesure et en fonction d'une seule quantité. Les expériences suivantes ont été faites avec deux lames, tournant l'une à droite, l'autre à gauche; leurs teintes étaient indigo et vertes. Les résultats renfermés dans le tableau suivant sont une dernière confirmation de la théorie.

Tableau n° III. — *Valeur du rapport des axes des ellipses.*

INCIDENCES SUR LES LAMES		AZIMUT observé.	RAPPORT DES AXES k		DIFFÉRENCE.
Indigo.	Verte		observé.	calculé.	
° ′	° ′				
"	7.28	45.20	0,410	0,410	0,000
9.15	"	53.12	0,332	0,310	+0,022
"	11. 8	64.40	0,224	0,224	0,000
12.52	"	70.20	0,173	0,171	+0,002
"	13.43	73.30	0,145	0,152	—0,007
15.28	"	75.20	0,128	0,121	+0,007
"	15.37	76.15	0,120	0,109	+0,011
"	17.30	79.20	0,093	0,094	—0,001
17.45	"	78 30	0,100	0,082	+0,018
"	18.45	81. 0	0,088	0,082	+0,006
19.42	"	81.10	0,077	0,075	+0,002
"	20. 6	81.45	0,072	0,072	0,000
21.30	"	82.13	0,068	0,063	+0,005
"	21.47	83.15	0,059	0,061	—0,002
"	23. 2	83 45	0,054	0,054	0,000
"	24.30	84.52	0,047	0,048	—0,001

SUR LA CHALEUR LATENTE DE FUSION DE LA GLACE;

PAR M. C.-C. PERSON,

Professeur de Physique à la Faculté des Sciences de Besançon.

(Note présentée à l'Académie des Sciences, le 29 avril 1850.)

La chaleur qui devient latente lors de la fusion de la glace a été mesurée bien des fois. Black a donné le chiffre 80, qui, à cause du procédé employé, ne peut pas inspirer de confiance. Wilke trouvait 72; Lavoisier et Laplace 75 : nombres dont le premier surtout est considérablement erroné. Dernièrement, les expériences de M. Regnault se sont accordées avec celles de MM. de la Provostaye et Desains pour assigner, à très-peu près, le

nombre 79, qui a été universellement adopté. Aujourd'hui, je me propose d'établir que c'est le chiffre 80 qui est le chiffre véritable. Je suis bien loin d'élever aucune objection contre les expériences de MM. Regnault, de la Provostaye et Desains; leurs mesures resteront toujours comme un modèle de précision : je prétends seulement qu'en traitant le cas considéré par Black, Wilke, Lavoisier et Laplace, ils n'ont pas résolu le problème d'une manière complète, par la raison qu'en partant de zéro, on ne mesure pas en totalité la chaleur qui devient latente lors de la fusion de la glace.

Quand on étudie la fusion en général, on reconnaît que les corps ne passent pas brusquement de l'état solide à l'état liquide; il y a toujours un ramollissement préalable, pendant lequel une certaine quantité de chaleur devient latente. Pour certains corps, pour la cire par exemple, le ramollissement commence très-loin du point de fusion, et même la chaleur qui devient latente pendant le ramollissement, surpasse celle qui devient latente pendant la fusion proprement dite. Pour la glace, le ramollissement commence seulement à 1 ou 2 degrés au-dessous du point de fusion; et la chaleur qui devient latente dans cet intervalle est peu considérable. Cependant on ferait une erreur sensible si on la négligeait. Calculons, par exemple, ce qu'il faut de chaleur pour fondre 1 kilogramme de glace à 2 degrés au-dessous de zéro. D'après les données généralement admises, la chaleur spécifique de la glace étant 0,5, on a d'abord 1 calorie pour porter la glace à 0. Ensuite, prenant 79 pour la chaleur latente de fusion, il vient en tout 80 calories. Or l'expérience donne indubitablement 81; il y a donc une erreur dans la manière de calculer. L'erreur vient de ce qu'on ne tient pas compte de toute la chaleur latente.

La véritable mesure de la chaleur latente de fusion est,

en général,

$$A - c(\tau - t) - c'(t' - \tau).$$

A désigne la chaleur absorbée par l'unité de poids entre les températures t et t' assez éloignées du point de fusion τ, pour qu'on ait l'état véritablement solide et l'état véritablement liquide, avec les chaleurs spécifiques c et c' à très-peu près constantes. De cette manière on comprend dans la chaleur latente de fusion tout ce qui dépasse c et c' dans les degrés voisins de τ. On le faisait déjà pour les degrés supérieurs à τ; il est logique de le faire pour les degrés inférieurs : d'autant mieux qu'il n'y a réellement pas de démarcation entre les divers degrés de ramollissement et la fusion proprement dite.

J'ai employé dans ces recherches un calorimètre fondé sur la méthode des mélanges, où la perte de chaleur, pendant les expériences, est réduite presque à rien. Le principe consiste à placer le vase des mélanges dans une enceinte dont on fait varier la température de manière à suivre celle du vase, ou plutôt de manière à compenser les pertes qui peuvent encore se faire par le couvercle. Le calorimètre compensateur, dont j'ai eu l'honneur de parler à l'Académie l'année dernière, est figuré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVII. Je l'ai soumis à différentes vérifications, notamment à la détermination de la chaleur spécifique de l'eau. Le tableau suivant contient les résultats de quatre expériences sur cette chaleur spécifique.

Chaleur spécifique de l'eau pour l'épreuve du calorimètre.

P	T	T′	a	m	t	t'	c	DURÉE.
gr	o	o	cal	gr	o	o		m
1051,8	2,822	6,502	−1,7	112,56	40,90	6,60	1,0000	20
1051,8	4,139	7,645	−284	112,56	42,83	7,73	1,0011	23
1051,8	6,836	10,378	+ 1	112,51	43,28	10,38	1,0036	28
1051,8	8,494	11,879	−2,7	109,80	44,23	11,88	1,0016	22

P poids de l'eau dans le calorimètre;
T, T' températures initiale et finale de cette eau;
m poids de l'eau dans une bouteille en laiton très-mince;
t, *t'* températures initiale et finale de cette eau;
c sa chaleur spécifique entre t^o et t'^o;
a chaleur reçue pendant l'expérience;
$\mu = 18,2$ et $\nu = 2,26$ équivalents en eau du calorimètre complet et de la bouteille.

On a

$$(1)\qquad c = \frac{(P + \mu)\Delta T - a}{m\Delta t} - \frac{\nu}{m}.$$

La bouteille contenant l'eau était chauffée dans l'étuve décrite (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 163). Il n'y restait pas de thermomètre; on en remettait un seulement à la fin de l'expérience.

Dans la deuxième expérience on a, exprès, mal compensé la perte de chaleur, afin de vérifier l'exactitude de la Table servant à calculer ce qui reste ordinairement de cette perte, malgré la compensation.

En moyenne, on a $c = 1,0016$ entre 7 et 42 degrés, l'unité étant la chaleur spécifique de l'eau entre 3 et 12 degrés. Le chiffre trouvé doit être très-près de la vérité, car il s'accorde avec les résultats donnés par M. Regnault.

Après avoir vérifié le calorimètre, j'ai vérifié la chaleur spécifique de la glace, qui est un des éléments de la question. J'avais autrefois trouvé 0,504 pour cette chaleur spécifique; mais les deux procédés employés contenaient chacun une cause d'erreur, qui devait rendre le chiffre trop fort.

Il est évident maintenant qu'il faut se borner au procédé de simple réchauffement sans fusion, en ayant soin même de ne pas trop s'approcher de zéro.

Préalablement, à l'aide du calorimètre compensateur, j'ai déterminé, avec plus de précision que je n'avais pu le faire auparavant, la chaleur spécifique de l'eau salée qui devait servir à réchauffer la glace sans se geler.

Chaleur spécifique d'une dissolution de 368gr,8 de chlorure sodique dans 1131gr,2 d'eau.

P	T	T′	a	m	t	t′	c	DURÉE.
gr 1052,4	o 0,625	o 4,183	cal 2,5	gr 138,88	o 38,46	o 4,25	cal 0,788	m 21
1234,4	−3,637	+0,747	−10,8	113,14	38,40	0,80	0,784	30

Pour la première expérience on a la formule (1), parce que l'eau salée était dans la bouteille; on avait d'ailleurs $\mu = 18,2$ et $\nu = 2,10$.

Pour la seconde expérience on avait fait l'inverse; l'eau salée était dans le calorimètre et l'eau pure dans la bouteille, ce qui conduit à

$$c = \frac{(m + \nu)\,\Delta t - a}{P\Delta T} - \frac{\mu}{P}.$$

Ici $\mu = 17,7$ à cause d'un changement de thermomètre.

Cette seconde expérience est préférable parce qu'elle donne la chaleur spécifique au-dessous de zéro, et que c'est justement cette chaleur spécifique qu'il importe de connaître. En réalité elle donne $c = 0,785$, puisque la chaleur spécifique de l'eau pure à la température où on l'emploie est 1,0016. Dans la première expérience, l'eau salée, chauffée à 38 degrés, doit avoir une chaleur spécifique un peu supérieure à 0,785; or on a trouvé 0,788; ainsi les deux expériences se confirment mutuellement. D'ailleurs elles s'accordent avec une loi que j'ai vérifiée sur un grand nombre de dissolutions salines: c'est que la chaleur spécifique de la dissolution est toujours plus petite que la chaleur spécifique moyenne de l'eau et du sel. Cette moyenne serait ici 0,806; la différence est de l'ordre qui doit exister pourles proportions employées de sel et d'eau.

Ayant maintenant un liquide dont la chaleur spécifique est bien connue, et qui descend à plusieurs degrés au-des-

sous de zéro sans geler, je m'en sers pour déterminer la chaleur spécifique de la glace entre — 21° et — 2° environ.

La formule est

$$c = \frac{(Pc + \mu)\Delta T + a}{m\Delta t} - \frac{\nu}{m}.$$

$c = 0,785$; $\mu = 17,7$; $\nu = 4,4$ dans la première expérience, et 2,35 dans la seconde; cette différence vient de ce que pour la première expérience il y avait un thermomètre dans la glace.

Chaleur spécifique de la glace entre — 21 et — 2 degrés.

P	T	T′	a	m	t	t′	c	DURÉE.
gr 1217,2	° −0,885	° −2,196	cal −4,0	gr 131,2	° −21,0	° −2,20	0,482	m 12
1204,4	−0,034	−1,389	−8,6	132,2	−21,1	−1,40	0,478	22

La moyenne est 0,48; elle est de deux centièmes plus petite que le nombre admis précédemment.

Nous pouvons maintenant mesurer, en partant d'une température inférieure à zéro, la chaleur qui devient latente pendant la fusion de la glace. On a pour cette chaleur latente

$$l = \frac{M\Delta T + a - \nu\Delta t}{m} + ct - t',$$

M désigne l'équivalent complet du calorimètre en eau;
t la température initiale de la glace;
$t' = T'$ la température finale du calorimètre.

J'ai opéré sur des cylindres de glace d'environ 4 centimètres de diamètre sur 10 à 12 de hauteur. On se les procurait en faisant refondre en partie des morceaux choisis de glace, de sorte qu'on n'avait pas de bulles d'air. Un canal étroit était réservé dans l'axe du cylindre au moyen d'un tube de verre qu'on retirait ensuite. Dans ce canal on plaçait un thermomètre à long réservoir, donnant les centièmes

de degré; le réservoir était légèrement huilé pour éviter l'adhérence. Dans le cylindre se trouvait pris un fil de laiton descendant assez bas pour maintenir immergée la dernière portion de glace à fondre, lorsque le cylindre était plongé dans le calorimètre; le couvercle de celui-ci maintenait le fil à frottement. ν, dans la formule, est l'équivalent en eau de la partie plongée du fil. On enfermait dans un étui de fer-blanc le cylindre de glace avec son thermomètre dans l'axe; il y avait en outre dans l'étui un thermomètre en contact avec la surface du cylindre. Le tout était pesé sur une balance sensible au demi-centigramme; on opérait dans un appartement très-sec et très-froid. L'étui était alors placé dans une enceinte maintenue à un certain nombre de degrés au-dessous de zéro par un mélange réfrigérant; on suivait la marche des deux thermomètres, et, quand ils étaient devenus stationnaires avec une différence de quelques centièmes de degré seulement, on enlevait le thermomètre placé dans la glace, et l'on plongeait celle-ci dans le calorimètre. L'étui, moins la glace, était ensuite pesé; on avait pour contrôle l'accroissement de poids du calorimètre. On a tenu compte de la perte de poids dans l'air, lors des différentes pesées.

Voici le tableau de six expériences où la température initiale de la glace a varié depuis $-2°$ jusqu'à $-21°$; cette température initiale t est la moyenne des deux thermomètres.

Chaleur latente de fusion de la glace.

M	T	T'	a	m	t	l	DURÉE.
gr	°	°	cal	gr			m
992,8	18,813	7,049	+ 5,0	132,24	− 2,94	79,90	11,0
982,0	14,720	4,012	−10,3	123,58	− 2,11	79,97	12,7
991,9	14,367	3,903	−17,5	121,33	− 3,27	79,93	12,2
991,8	16,554	4,823	−15,7	130,24	− 8,80	80,14	10,6
992,0	14,583	4,848	− 3,6	109,87	− 6,44	80,00	10,1
1068,0	16,846	4,932	−77,0	132,20	−21,10	80,14	90,0

Dans les cinq premières expériences $\nu = 0,18$, dans la dernière $\nu = 2,35$, parce que la glace était enfermée dans une bouteille de laiton; voilà pourquoi la fusion a duré une heure et demie. Si l'on ne tient pas compte de cette expérience, la moyenne est 79,99; si l'on en tient compte, c'est 80,02; la différence est sans importance; ainsi l'on trouve à très-peu près

$$l = 80.$$

Une confirmation remarquable de ce résultat est donnée par les expériences mêmes de M. Regnault, quand on y tient compte de la chaleur spécifique de la glace, qui n'était pas connue à l'époque où il les a publiées. En prenant la glace à 0 degré, M. Regnault trouve 79,06 pour la chaleur latente; mais en la prenant à quelques dixièmes de degré au-dessous de zéro, il trouve un nombre déjà sensiblement plus fort, qui est 79,43 (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 22.)

Il est à noter que les expériences faites par M. Regnault au-dessous de zéro donnent régulièrement pour la chaleur latente un nombre d'autant plus fort que la température initiale de la glace est plus basse, ainsi qu'on le voit dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURE initiale de la glace.	CHALEUR latente de fusion.
0 — 0,06	79,17
— 0,32	79,35
— 0,51	79,50
— 0,61	79,71

Une pareille régularité montre d'abord l'extrême précision des expériences; mais elle conduit aussi à reconnaître que la chaleur nécessaire pour faire varier la température de la glace près de son point de fusion est plus considérable que la chaleur spécifique proprement dite; sans cela il se-

rait difficile que des différences si faibles dans la température initiale fussent accusées si régulièrement dans le chiffre de la chaleur latente.

L'inspection du tableau précédent donne naturellement l'idée de prendre la glace assez froide pour qu'on arrive enfin à une valeur constante dans le chiffre de la chaleur latente. C'est ce que je me suis proposé de faire dans le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie. Il paraît, d'après mes expériences, qu'il n'est pas nécessaire de descendre à plus de 2 degrés au-dessous de zéro pour arriver à ce résultat. Car on a $l = 79,97$ en partant de $-2°$, et en partant de $-3°$ ou de $-6°$ on n'a pas un chiffre sensiblement plus fort. La conséquence à tirer de là, c'est que la glace monte très-près de son point de fusion sans changer notablement de consistance; le faible ramollissement qui précède la fusion étant circonscrit dans un intervalle de 2 degrés. La glace est donc un des corps dont la fusion est la plus nette; mais cependant le passage de l'état solide à l'état liquide s'y fait encore par degrés et non par un saut brusque.

En résumé, je conclus de ce travail :

1°. Qu'on ne mesure pas complétement la chaleur latente de fusion de la glace quand on part de zéro;

2°. Que le véritable chiffre de cette chaleur latente est à très-peu près 80.

SUR LE PORPHYRE ROUGE ANTIQUE;

PAR M. DELESSE.

[Extrait] (*).

Le porphyre rouge antique, qui est devenu le type de la famille du porphyre, se présente avec des caractères bien constants. Son *feldspath* est en petits cristaux allongés et mâclés, qui appartiennent au sixième système; acciden-

(*) Voir *Bulletin de la Société Géologique*, 1850.

tellement ils atteignent 1 centimètre de longueur. Leur densité est égale à 2,690 ; elle est plus grande, par conséquent, que celle de l'albite, et même que celle de l'oligoclase ordinaire, qui, d'après M. Naumann, n'est pas supérieure à 2,67 (1).

J'ai analysé des cristaux d'un beau rose, qui ont été extraits d'un échantillon provenant du Musée du Louvre, dont la pâte était rouge-violacée, et contenait des lamelles d'amphibole. Ils renfermaient :

	CARBONATE de soude.	ACIDE fluorhydr.	MOYENNE.	OXYGÈNE.
Silice	58,92	"	58,92	30,614
Alumine	22,49	"	22,49	10,514
Sesquioxyde de fer	0,75	"	0,75	0,230
Protoxyde de manganèse	0,60	"	0,60	0,134
Chaux	5,53	"	5,53	1,552
Magnésie	"	1,87	1,87	0,723
Soude	"	6,93	6,93	1,773
Potasse	"	0,93	0,93	0,158
Perte au feu	1,66	1,62	1,64	"
Moyenne			99,66	

Par calcination, ce feldspath prend une couleur rose plus foncée, et il éprouve une perte au feu assez élevée, qui est due principalement à de l'eau qui se dégage.

Dans l'attaque par le carbonate de soude, on observe, d'une manière bien prononcée, la réaction du manganèse, et ce feldspath contient, en effet, une certaine proportion de protoxyde de manganèse, auquel il doit, très-probablement, sa couleur rose.

Il est remarquable qu'il renferme, en même temps, une proportion de magnésie plus grande que celle qui est habituelle dans les feldspaths.

La composition chimique de ce *feldspath* est intermédiaire entre celle de l'oligoclase et celle de l'andésite ; le

(1) Naumann, *Elemente der Mineralogie*, page 304.

calcul des quantités d'oxygène montre, en effet, que le rapport de $\dot{R}$ à $\dddot{\overline{R}}$ est plus grand que ÷ 1 : 3, quoique, d'un autre côté, le rapport de $\dot{R}$ à $\dddot{S}$ soit, à peu près, ÷ 1 : 8 : mais dans l'état actuel de nos connaissances sur l'isomorphisme polymère, cette composition ne se laisse représenter exactement, ni par la formule de l'oligoclase, ni par celle de l'andésite.

D'après l'analyse précédente, la composition de ce feldspath diffère peu de celle de l'andésite de la syénite du ballon d'Alsace (1), et elle se rapproche surtout de celle de l'oligoclase à base de chaux (Hafnefjordite de M. Forchammer), qui a été analysé par M. Svanberg (2).

Il importe d'ailleurs beaucoup plus de connaître la composition des feldspaths qui forment la base des roches, que de discuter sur le nom qu'il convient de leur donner, et il me paraît qu'on a jusqu'à présent attribué trop d'importance aux variétés de feldspath du sixième système; car, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer antérieurement, la nature n'a pas toujours suivi les divisions qui ont été établies par les chimistes, en sorte qu'une même roche renferme souvent dans un même gisement plusieurs variétés de feldspaths du sixième système (3).

Pâte feldspathique. — Les cristaux de feldspath sont disséminés dans une *pâte feldspathique* plus foncée, qui forme la plus grande partie de la roche.

Sa couleur varie du rouge-violacé au rouge lie de vin et au brun-marron rougeâtre : quelquefois elle est grise ou verdâtre, mais alors son aspect n'est pas agréable. Lorsqu'elle est pulvérisée, sa couleur paraît plus claire et tire sur le lilas. Calcinée, elle prend une couleur violacée sombre, tandis que le feldspath devient blanchâtre ; la structure porphyrique de la roche est alors beaucoup plus nette.

---

(1) *Annales des Mines*, 4ᵉ série, tome XIII, page 676.

(2) *Rammelsberg Handworterbuch*, 4ᵉ supplément, page 171.

(3) *Annales des Mines*, 4ᵉ série, tome XVI, page 328.

Sa densité, égale à 2,765, est, comme cela a lieu généralement dans les porphyres, supérieure à celle de son feldspath. Quoique la pâte soit riche en oxyde de fer, ainsi qu'on le verra plus loin, et qu'elle en contienne environ 8 pour 100, c'est-à-dire autant que certains mélaphyres (1), son pouvoir magnétique est très-faible, et j'ai trouvé qu'il est seulement de... 10 (2). Cette propriété tient sans doute à l'état sous lequel le fer est combiné dans cette pâte, et elle est caractéristique pour ce porphyre.

Au chalumeau, elle fond avec la même difficulté que son feldspath; seulement, tandis que ce dernier donne un verre bulleux et blanc, la pâte feldspathique donne un verre couleur de bouteille.

Avec le borax, avec le phosphate de soude, elle se dissout avec la réaction du fer.

Il est impossible de séparer complétement la pâte des cristaux de feldspath qu'elle renferme, car ces derniers s'y fondent souvent d'une manière insensible. J'ai trié cependant, aussi bien que possible, de petits fragments de la pâte rouge-violacée qui contenait les cristaux mêmes que j'ai analysés ci-dessus, et j'ai trouvé, pour la composition de cette pâte:

	CARBONATE de soude.	ACIDE fluorhydrique.	MOYENNE.
Silice	62,17	"	62,17
Alumine	14,91	14,30	14,71
Oxyde de fer un peu manganésifère	7,59	8,00	7,79
Chaux	3,28	3,32	3,30
Magnésie	"	5,00	5,00
Soude	"	4,10	4,10
Potasse	"	2,04	2,04
Perte au feu	0,58	"	0,58
			99,69

(1) *Annales des Mines*, 4e série, tome XII, page 228-256.
(2) *Annales des Mines*, 4e série, tome XIV, page 512.

Si l'on compare les analyses respectives du *feldspath* et de la *pâte feldspathique*, on voit d'abord qu'il est très-remarquable que la perte au feu, qui est de 1,64 dans le feldspath, ne soit que de 0,58 dans la pâte feldspathique; pour un autre échantillon de pâte, la perte n'était même que de 0,35. Il est possible, du reste, qu'elle soit encore due en partie au feldspath mélangé dans la pâte, et, en tous cas, l'eau que contient la roche se trouve surtout dans le feldspath.

La teneur en silice du feldspath et de la pâte est à peu près la même, ainsi que cela a lieu généralement dans les roches porphyriques qui ne contiennent que peu ou point de quartz; elle est plus grande dans la pâte que dans le feldspath.

La teneur en alumine est plus petite de $\frac{1}{3}$ que celle du feldspath; sa teneur en chaux et en alcalis est aussi plus petite, mais la teneur en alcali n'est inférieure que de $\frac{1}{8}$ à celle du feldspath.

La teneur en oxyde de fer et en magnésie est, au contraire, plus grande que dans le feldspath, et c'est surtout à cette particularité que la pâte doit ses caractères distinctifs.

Ainsi, en résumé, la pâte a, à peu près, la même teneur en silice que le feldspath; sa teneur en alcalis est un peu plus petite, ainsi que sa teneur en alumine et même en chaux, tandis que sa teneur en oxyde de fer et en magnésie est plus grande.

Ces relations entre la composition chimique du feldspath du sixième système qui forme la base d'un porphyre et la pâte dans laquelle ce feldspath a cristallisé, sont, du reste, générales, et elles sont indépendantes de la couleur et même de l'âge des porphyres.

Le porphyre rouge antique renferme, outre le feldspath, de petits cristaux de *hornblende* noire ainsi que des grains de *fer oligiste* qui sont disséminés dans sa pâte; c'est, du reste, ce qui a déjà été signalé par MM. Cordier et G. Rose. Accidentellement il y a aussi un peu de *quartz*.

J'ai trouvé, pour la densité de la masse d'un échantillon de ce porphyre, 2,763. Après fusion dans le four de verrerie, sa densité s'est réduite à 2,486; par conséquent, elle a éprouvé une diminution de 10,03 pour 100.

L'essai de ce même échantillon a montré qu'il contenait:

Silice...............	64,00
Chaux...............	3,15

Sa perte au feu était d'ailleurs de 0,29.

Les résultats de cet essai s'accordent assez bien avec les analyses qui précèdent.

M. G. Rose a rapproché du porphyre rouge antique le porphyre du Korgon (Altaï), ainsi que le porphyre d'Elfdalen, en observant toutefois que ce dernier contient des cristaux d'orthose.

J'ai étudié les variétés du porphyre d'Elfdalen envoyées à l'École des Mines par M. Keilhau, et j'ai même fait l'essai d'un échantillon de Rennås, qui était formé par une pâte d'un brun châtaigne noirâtre, traversée par des veinules à peu près parallèles, ayant une couleur rosâtre; on y observait de petits cristaux d'orthose rougeâtre, des cristaux verdâtres d'un feldspath du sixième système, et quelques grains de fer oligiste.

La densité de ce porphyre est de 2,623; elle est donc notablement inférieure à celle du porphyre rouge antique.

J'ai cherché à déterminer la composition de son feldspath du sixième système, mais je n'en avais que quelques décigrammes qui n'étaient pas très-purs, et j'ai constaté seulement que sa perte au feu était de 0,93, et qu'il contenait environ 62,25 de silice.

Ce feldspath doit donc être un oligoclase, et il n'est d'ailleurs pas étonnant que sa teneur en silice soit plus grande que celle du feldspath du porphyre rouge antique, car la teneur moyenne du porphyre de Rennås est beaucoup plus grande; il renferme, en effet : silice, 77,99;

alumine et oxyde de fer, 15; chaux et magnésie, à peu près... 1 ; alcalis par différence, 6,01.

Cette grande teneur en silice explique la grande dureté de ce porphyre et son usage pour la confection des mortiers qui dans les laboratoires sont destinés à porphyriser les substances les plus dures.

L'analyse précédente montre en outre qu'il a une composition chimique qui diffère notablement de celle du porphyre rouge antique : par sa composition aussi bien que par sa teneur élevée en silice et par la présence de feldspath orthose, ce porphyre tend d'ailleurs à se rapprocher des roches granitoïdes, et même de celles qui sont riches en quartz.

Dans les feldspaths, la teneur en silice varie en sens inverse de la densité, c'est-à-dire qu'elle est d'autant plus grande que la densité du feldspath est elle-même plus petite; mais on a vu que le porphyre rouge antique, dont la densité est 2,763, contient 64,00 de silice, tandis que le porphyre de Rennås, dont la densité est seulement 2,623, contient, au contraire, 77,99 de silice. Ce qui vient d'être dit pour les feldspaths s'applique donc aussi aux pâtes feldspathiques ainsi qu'aux porphyres, et, par conséquent, il suffit de déterminer la densité d'un porphyre pour qu'on puisse estimer approximativement sa richesse en silice.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION MOLÉCULAIRE DES BASES ORGANIQUES VOLATILES;

PAR M. A.-W. HOFMANN.

TRADUIT PAR M. E. SAINT-EVRE.

Parmi toutes les substances organiques, il n'en est peut-être pas d'autres que les alcaloïdes dont les chimistes aient essayé, depuis plus longtemps, d'expliquer la formation

d'après des vues théoriques générales. Leur analogie avec l'ammoniaque ne manqua pas d'attirer l'attention des savants sur ces corps, depuis la première découverte de Sertrierner au commencement de ce siècle.

Les théories formulées à leur égard, au moins les plus importantes, sont au nombre de deux. On peut les désigner sous le nom, l'une de la *théorie de l'ammoniaque,* l'autre de la *théorie de l'amidogène.* Nous devons la première à Berzelius, et la seconde à Liebig. Dans l'une, on considère l'ammoniaque comme préexistant dans la constitution du corps; conséquemment les alcalis organiques seraient des combinaisons conjuguées d'ammoniaque avec différents radicaux renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et même du soufre, combinaisons dans lesquelles le caractère distinctif de l'ammoniaque n'aurait subi que de légères modifications. Les preuves qui viennent à l'appui de cette manière de les envisager, se trouvent dans le mode et dans les proportions de leurs combinaisons avec les acides, et dans ce fait que beaucoup de substances organiques, en s'unissant directement à l'ammoniaque, donnent naissance à des combinaisons basiques tout à fait analogues aux alcaloïdes que fournit la nature. D'après Liebig, au contraire, l'ammoniaque n'existerait pas. A l'époque où l'illustre chimiste allemand traita ce sujet, on s'occupait beaucoup de l'étude d'une classe particulière de corps, les amides, dont le premier, l'oxamide, fut découvert par M. Dumas. Tous ces corps, parfaitement neutres, dérivent de l'ammoniaque par l'élimination de 1 équivalent d'hydrogène, qu'enlève l'oxygène ou le chlore renfermé dans des substances électronégatives (oxamide, benzamide); il reste, par conséquent, l'élément binaire H^2Az en combinaison avec l'oxyde ou le chlorure, qui a perdu 1 équivalent de chlore ou d'oxygène. Liebig attribuait à une réaction de ce genre la formation des bases organiques, en admettant la réduction de l'ammoniaque à l'état d'amidogène sous l'influence d'oxydes organiques électropositifs.

Une formule fort simple rend compte de chacune de ces deux théories. Dans le premier cas, on aurait

$$H^3Az + X,$$

et, dans le second,

$$H^2Az + Y.$$

X représentant, d'une manière générale, une combinaison renfermant du carbone, de l'hydrogène, et pouvant renfermer de l'azote, de l'oxygène et du soufre; Y renfermant, au contraire, un oxyde ou un chlorure organique auquel on aurait enlevé 1 équivalent d'oxygène ou de chlore.

Des objections se sont élevées contre les deux théories, et les opinions des chimistes sont demeurées partagées à cet égard. De nouvelles preuves semblent être venues à l'appui de la théorie de Berzelius, surtout depuis l'examen de nouveaux dérivés des sels ammoniacaux, et de ceux formés par les bases organiques. On sait, en effet, que si l'oxalate d'ammoniaque passe à l'état d'oxamide par la perte de 2 équivalents d'eau, il ne devient autre chose que l'oxalonitrile ou le cyanogène lorsqu'on vient à lui enlever tout son hydrogène. Il en est de même pour les sels acides d'ammoniaque qui peuvent donner naissance à deux séries de combinaisons en perdant 2 ou 4 équivalents d'eau.

Cette analogie se poursuit encore dans les sels d'aniline; cependant il y a certains faits qu'on ne saurait aucunement mettre d'accord avec la théorie berzelienne. D'un autre côté, les récents travaux de M. Wurtz ont démontré l'existence d'une série de corps que la théorie de Liebig permettait de prévoir. Je ne puis même, à ce sujet, m'empêcher de citer les termes dans lesquels Liebig prédisait en quelque sorte la découverte des corps en question : « Si, » écrivait le savant allemand, on pouvait substituer l'amidogène à l'oxygène des oxydes de méthyle et d'éthyle, on » obtiendrait à coup sûr des corps tout à fait comparables à » l'ammoniaque elle-même. » On sait aujourd'hui qu'en

traitant par la potasse les cyanures d'éthyle, de méthyle et d'amyle, on leur fait subir une métamorphose analogue à celle de l'acide cyanique lui-même. Celui-ci, dans les mêmes circonstances, formant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, les éthers en question abandonnent également du gaz carbonique et l'ammoniaque conjuguée correspondante.

On peut donc partir de ce point, qu'il est possible d'enlever à l'ammoniaque 1, 2 équivalents, et même la totalité de l'hydrogène qu'elle renferme, pour le remplacer par des atomes d'une nature différente. On arrive ainsi à une manière nouvelle et plus générale d'envisager la composition de ces corps. On peut se demander d'abord si l'on ne pourrait pas remplacer l'hydrogène de l'ammoniaque, non-seulement par des molécules capables de neutraliser les propriétés basiques du groupement primitif, mais aussi par des éléments ou des groupes d'éléments incapables d'affecter le caractère alcalin. Si le fait était possible, on arriverait à former trois groupes de corps dérivés de l'ammoniaque par le remplacement de 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène. On aurait ainsi :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \text{ammoniaque.}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\X\end{matrix}\right\}Az = \text{bases amidogénées, n° I.}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\X\\Y\end{matrix}\right\}Az = \text{bases imidogénées, n° II.}$$

$$\left.\begin{matrix}X\\Y\\Z\end{matrix}\right\}Az = \text{bases nitriles, n° III.}$$

Le premier groupe renferme une quantité de bases assez considérable ; l'aniline, l'éthylamine, le méthylamine,

l'amylamine :

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\{}^{2}H^{5}\end{matrix}\right\}Az = \text{aniline.}\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\C^{2}H^{2}\end{matrix}\right\}Az = \text{méthylamine.}\qquad \left.\begin{matrix}H\\H\\C^{4}H^{4}\end{matrix}\right\}Az = \text{éthylan}$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\{}^{\bullet}H^{11}\end{matrix}\right\}Az = \text{amylamine.}$$

Les recherches qui font le sujet de ce Mémoire ont pour but de décrire une série de bases artificielles, obtenues en remplaçant le 2e et le 3e équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque par un nombre égal d'équivalents d'hydrocarbures divers.

Les deux théories de l'ammoniaque et de l'amidogène me paraissent avoir le défaut de représenter, par une seule expression, l'infinie variété des corps compris sous la dénomination d'*alcalis organiques*. En réfléchissant aux différences d'origine, de propriétés physiques et même chimiques, on ne peut que présumer qu'il doit exister entre ces corps les mêmes différences qu'entre les acides organiques. En comparant, par exemple, les alcalis du quinquina à la créatine et à l'urée, ou bien à l'aniline et à la nicotine, on ne s'aurait s'imaginer que les éléments soient disposés de la même manière. La constitution des bases organiques non volatiles présente probablement des différences considérables, et il n'est pas improbable qu'on y trouve la présence d'ammoniaques conjuguées dans l'acception de Berzelius.

Action du phénol sur l'aniline.

Mes efforts ont été inutiles, jusqu'à présent, dans le but d'introduire un second équivalent de phényle, de manière à transformer

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\C^{12}H^{5}\end{matrix}\right\}Az \quad \text{en} \quad \left\{\begin{matrix}H\,H^{6}\\C^{12}H^{6}\\C^{12}H^{5}\end{matrix}\right\}Az.$$

J'espérais pouvoir obtenir cette transformation par l'action de l'hydrate de phényle sur l'aniline, d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az + HO,\ C^{12}H^{5}O = \left\{\begin{matrix} H \\ C^{12}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az + 2HO.$$

L'hydrate de phényle ne réagit cependant ni à de basses ni à de hautes températures, même à celle de 250 degrés au bain d'huile dans un tube scellé à la lampe, l'expérience durant plusieurs jours. Peut-être faudrait-il continuer plus longtemps. On sait, en effet, que l'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, se transforme lentement en aniline.

L'action du chlorure et du bromure de phényle me semblait promettre de meilleurs résultats; mais les difficultés que j'y rencontrai me forcèrent à renoncer à en poursuivre l'étude.

J'ai pu bien mieux réussir à substituer le méthyle, l'éthyle et l'amyle; les chlorures, bromures et iodures de ces radicaux se prêtent très-bien à cette sorte d'expériences. La volatilité des chlorures et l'instabilité des iodures m'a fait donner la préférence aux bromures de ces radicaux. Ce n'est que dans le cas particulier au méthyle que j'ai dû employer l'iodure, dont la volatilité est bien moins considérable.

Action du bromure d'éthyle sur l'aniline.

L'addition du bromure sec à l'aniline ne produit rien à froid; mais en opérant à l'aide d'une douce chaleur, dans un appareil disposé de manière à faire repasser dans l'aniline le bromure qui a distillé, on voit la réaction s'effectuer avec vivacité. La liqueur reste bouillante quelque temps, puis se prend en une masse de cristaux. A froid, le mélange des deux corps, abandonné à lui-même pendant quelques heures, abandonne des cristaux beaucoup plus nets que

ceux obtenus par la méthode précédente. La liqueur prend une teinte jaune-cendré foncée, et les cristaux sont légèrement jaunâtres. La composition de ces derniers varie suivant les proportions employées; si l'aniline est en excès, ce n'est autre chose que de l'hydrobromate de cette base parfaitement pur.

0gr,0486 de matière ont donné 0,0525 de bromure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.........	45,88	45,97

Si, au contraire, le bromure d'éthyle est en grand excès, les cristaux se présentent sous la forme de tables aplaties qui constituent l'hydrobromate d'une base nouvelle représentée par la formule

$$C^{16}H^{11}Az = \left\{ \begin{matrix} H \\ C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix} \right\} Az.$$

C'est donc de l'aniline dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent d'éthyle, ou de l'ammoniaque dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène ont été remplacés, l'un par du phényle, l'autre par de l'éthyle. La base reste à l'état libre, ou mêlée à l'aniline dans les eaux mères du bromhydrate d'aniline.

Il a donc fallu, pour former la nouvelle base, que j'appellerai *éthylaniline* ou *éthylophénylamine*, que 1 équivalent d'hydrogène fût éliminé à l'état d'acide bromhydrique, et remplacé par 1 équivalent d'éthyle, le tout s'unissant à l'acide bromhydrique formé. On a donc, pour représenter la réaction, les deux équations suivantes:

$$2\,(C^{12}H^{7}Az) + C^{4}H^{5}Br = C^{12}H^{7}Az,\,HBr + C^{16}H^{11}Az,$$
$$C^{12}H^{7}Az + C^{4}H^{5}Br = C^{16}H^{11}Az,\,HBr.$$

Éthylaniline.

On l'obtient pure, en décomposant par la potasse concentrée la dissolution de l'hydrobromate. Une huile brune surnage à la surface de la liqueur. On la décante avec une pipette, et on la rectifie après une digestion sur de la potasse en fragments pour la dessécher. On obtient ainsi une huile incolore, douée d'un pouvoir réfringent très-considérable, et brunissant rapidement à l'air et à la lumière. L'odeur n'est que peu différente de celle de l'aniline; le point d'ébullition est plus élevé et sa densité plus faible. L'éthylaniline bout à 204 degrés et l'aniline à 182. Sa densité est 0,954 à 18 degrés, celle de l'aniline étant 1,020 à 12 degrés. L'éthylaniline ne donne pas, avec le chlorure de chaux, la coloration caractéristique de l'aniline; ses solutions acides colorent en jaune le sapin et la moelle de sureau. L'acide chromique sec enflamme l'éthylaniline comme l'aniline elle-même.

I. $0^{gr},256$ de matière ont donné 0,747 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},304$ de matière ont donné 0,885 d'acide carbonique et 0,254 d'eau.

Ce qui fait, en centièmes:

	I	II.
C.............	79,39	79,19
H............	»	9,27

La formule

$$C^{16}H^{11}Az$$

exige:

C^{16}............	96	79,33
H^{11}............	11	9,09
Az............	14	11,58
	121	

Les sels d'éthylaniline sont remarquables par leur solubilité dans l'eau. On ne peut obtenir l'hydrochlorate et

l'oxalate qu'en évaporant à sec. Je n'ai pas encore obtenu le sulfate et le nitrate à l'état solide.

Hydrobromate d'éthylaniline.

Ce sel est très-soluble dans l'eau, mais l'évaporation de sa dissolution alcoolique l'abandonne en magnifiques tables d'une dimension considérable. Je me propose d'en déterminer ultérieurement les angles. Après dessiccation à 100 degrés, on obtient les résultats suivants par l'analyse :

I. $0^{gr},641$ de matière ont donné 0,595 de bromure d'argent.

II. $0^{gr},555$ de matière ont donné 0,521 de bromure d'argent.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.
Brome...........	40,01	40,47

La formule

$$C^{16}H^{11}Az, HBr,$$

exige :

1 équivalent d'éthylaniline....	121	59,91
1 équival. d'ac. bromhydrique.	81	40,09
	202	100,00

Soumis à une douce chaleur, le sel se sublime en belles aiguilles; mais, sous l'influence d'un accroissement rapide de température, il se transforme de nouveau en aniline et en bromure d'éthyle. Une addition d'acide chlorhydrique dissout l'aniline, et l'on voit le bromure d'éthyle se rassembler sous forme d'une huile pesante au fond du vase.

J'ai vainement essayé de décomposer l'hydrobromate d'aniline en ammoniaque et bromure de phénile, conformément à l'équation

$$C^{12}H^{7}Az, HBr = AzH^{3} + C^{12}H^{5}Br.$$

Ce sel se sublime sans se décomposer.

Chloroplatinate d'éthylaniline.

Ce sel est très-soluble, et par là même se distingue du sel correspondant d'aniline. Il se dépose sous forme d'une

huile d'un rouge orangé foncé, et qui ne se solidifie quelquefois qu'au bout de six heures. Les cristaux se déposent habituellement en belles aiguilles d'un pouce de longueur. On ne peut le laver qu'avec un mélange d'alcool et d'éther.

0gr,355 de matière ont donné 0,327 d'acide carbonique et 0,105 d'eau.

0gr,181 de matière ont donné 0,054 de platine.

La formule

$$C^{16}H^{11}Az, HCl, PtCl^2$$

exige :

C^{16}...........	96,00	29,34
H^{12}	12,00	3,66
Az...........	14,00	4,29
Cl^3...........	106,50	32,55
Pt...........	98,68	30,16
	326,18	100,00

Le trichlorure d'or et le protochlorure de mercure donnent des précipités jaunes oléagineux qui se décomposent très-aisément. Le brome, au contact de l'éthylaniline, donne naissance à deux produits cristallisés, l'un basique, l'autre neutre, et qui n'est probablement autre chose que la tribromaniline.

Un courant de cyanogène, en traversant une dissolution alcoolique d'éthylaniline, détermine la formation de cristaux jaunes, qui sont évidemment la cyanéthylaniline, $Cy, C^{16}H^{11}Az^2$. Celle-ci se dissout dans l'acide sulfurique étendu, et en est précipitée par l'ammoniaque. L'hydrochlorate est insoluble dans l'acide hydrochlorique concentré ; on l'obtient en beaux cristaux, en ajoutant ce dernier acide à une solution de la base dans l'acide sulfurique étendu. Le sel de platine est fort soluble. L'éthylaniline absorbe rapidement le chlorure de cyanogène avec dégagement de chaleur. Par le refroidissement, la masse se solidifie en un magma résineux, formé d'un hydrochlorate

et d'une huile neutre que l'eau précipite. La base est huileuse et volatile, à l'inverse de la mélaniline, qui est solide et non volatile. Le sulfure de carbone développe de l'hydrogène sulfuré, sans dépôt de cristaux.

Le phosgène exerce une action énergique, et forme un composé liquide en même temps que du chlorhydrate d'éthylaniline.

Action du bromure d'éthyle sur l'éthylaniline.

Cette seconde réaction est moins énergique. Le second équivalent d'hydrogène n'est enlevé que plus difficilement. L'application de la chaleur favorise cependant beaucoup la formation du produit final. Il faut un grand excès de bromure d'éthyle : le mélange prend une légère teinte jaune qui brunit bientôt après, et finit par abandonner de belles tables cristallines d'une dimension considérable.

On obtient ainsi l'hydrobromate d'une base nouvelle représentée par la formule

$$C^{20}H^{15}Az = \left\{\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

C'est donc de l'éthylaniline dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent d'éthyle, ou bien de l'aniline qui a échangé 2 équivalents d'hydrogène contre un pareil nombre d'équivalents d'éthyle, ou bien de l'ammoniaque dont les 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés, un par du phényle, et les deux autres par de l'éthyle.

Je propose de donner à cette base nouvelle le nom de *diéthylaniline*, ou de *diéthylophénylamine*.

Diéthylaniline.

Sa densité est de 0,939 à 18 degrés. Elle bout à 213°,5. Elle est inaltérable à l'air et à la lumière. Elle colore encore

en jaune le bois de pin, mais n'exerce aucune action sur le chlorure de chaux.

$0^{gr},230$ de matière ont donné 0,681 d'acide carbonique et 0,211 d'eau.

La formule

$$C^{20}H^{15}Az$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.
C^{20}.......	120	80,53	80,76
H^{15}......	15	10,06	10,22
Az.......	14	9,41	»
	149	100,00	

Hydrobromate de diéthylaniline.

Ce sel est fort soluble.

$0^{gr},427$ de matière ont donné 0,349 de bromure d'argent.

La formule

$$C^{20}H^{15}Az, HBr$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.
1 équivalent de base....	149	64,78	»
1 équivalent d'acide.....	81	35,22	35,14
	230	100,00	

Ce sel est susceptible de se fondre et de se volatiliser. Chauffé rapidement, il se convertit en une huile incolore qui passe à la distillation. Cette huile contient des équivalents égaux de bromure d'éthyle et d'éthylaniline. On peut donc procéder à la fois par analyse et par synthèse pour la composition et la décomposition de ces singulières substances. Je croyais d'abord obtenir l'aniline et le bromure de butyrile,

$$C^{20}H^{15}Az, HBr = C^{12}H^{7}Az + C^{8}H^{9}Br,$$

ce qui permettait de passer de la série éthylique à la série butyrique.

Sel de platine.

Il se précipite, sous forme d'une huile d'un jaune foncé, qui ne tarde pas à se concréter si la solution est étendue; les cristaux qui se précipitent sont groupés en croix.

I. $0^{gr},171$ de matière ont donné 0,212 d'acide carbonique et 0,070 d'eau.

II. $0^{gr},184$ de matière ont donné 0,051 de platine.

III. $0^{gr},536$ de matière ont donné 0,147 de platine.

IV. $0^{gr},555$ de matière ont donné 0,153 de platine.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
C.........	33,78	»	»	»
H........	4,53	»	»	»
Pt........	»	27,76	27,53	27,62

La formule

$$C^{20}H^{15}Az, HCl, PtCl^2$$

exige :

C^{20}...........	120,00	33,78
H^{16}............	16,00	4,54
Az............	14,00	3,91
Cl^3............	106,50	29,99
Pt.............	98,68	27,78
	355,18	

Action du bromure d'éthyle sur la diéthylaniline.

Si la supposition première de laquelle nous sommes parti est fondée, il est difficile d'admettre que le bromure d'éthyle puisse avoir une action ultérieure. J'ai cru cependant devoir faire cette tentative; en voici les résultats :

Je laissai les deux substances en contact environ un mois. En traitant par l'eau, il se déposa une petite quantité de bromhydrate, d'où la potasse précipita une base oléagineuse, mais en quantité insignifiante, bien qu'on eût opéré sur 2 onces de matière. Je plaçai alors un semblable

mélange dans un tube scellé à la lampe, et pendant plusieurs jours exposé à la température de l'eau bouillante. Je trouvai alors, à mon grand étonnement, une couche jaunâtre au fond du tube, laquelle en occupait à peu près le cinquième du volume. En ouvrant le tube, il n'y avait d'autre pression que celle exercée par le bromure d'éthyle. Après la séparation de celui-ci, l'eau enleva la couche huileuse qui restait concrétée en cristaux, et déposa en même temps une huile basique. Il y avait un hydrobromate dans la dissolution aqueuse. L'huile passa à la distillation avec les vapeurs d'eau. En décomposant par la potasse l'hydrobromate obtenu, j'obtins la seconde base huileuse. Ces deux corps, dissous dans l'acide chlorhydrique et précipités par le chlorure de platine, donnèrent naissance à de beaux sels cristallisés.

Par calcination, on arrive à déterminer les doses suivantes de platine :

Huile non combinée.

I. $0^{gr},562$ de matière ont donné 0,155 de platine, soit 27,70 pour 100.

Huile séparée de son hydrobromate.

II. $0^{gr},538$ de matière ont donné 0,149 de platine, soit 27,76 pour 100.

Or la composition du chloroplatinate de diéthylaniline exige 27,78. Il n'y a donc pas eu assimilation du radical éthylique. Mais comment la formation du bromhydrate a-t-elle pu avoir lieu? On peut admettre que le bromure d'éthyle contenait encore un peu d'eau qui aurait déterminé la régénération de l'alcool et la formation d'acide bromhydrique. En ayant soin d'ailleurs d'opérer avec des substances parfaitement sèches, disposées dans des tubes scellés, et chauffés au bain-marie à 100 degrés, je trouvai toujours une petite quantité d'hydrobromate de la base. On peut donc conclure de ce qui précède que la diéthylaniline

n'est plus susceptible de fixer un nouvel équivalent d'éthyle. Néanmoins, la formation de l'hydrobromate semble nécessiter quelques recherches ultérieures pour pouvoir s'expliquer convenablement.

Je me suis ainsi trouvé conduit par ces résultats à tenter l'action du bromure d'éthyle sur plusieurs des dérivés de l'aniline, pour voir si d'autres radicaux alcooliques, tels que le méthyle et l'amyle, se prêteraient à de semblables combinaisons.

Action du bromure d'éthyle sur la chloraniline.

Bien qu'il ne se manifeste aucun changement apparent, même au bout de plusieurs jours d'exposition à une température de 100 degrés, on trouve cependant, en ajoutant de l'eau, qu'il s'est formé un hydrobromate. La potasse précipite une huile basique d'une odeur d'anis, pouvant demeurer liquide même à la basse température d'une journée d'hiver; cette base n'est autre, évidemment, que l'éthylochloraniline $C^{16}\begin{pmatrix}H^{10}\\Cl\end{pmatrix}Az$. Le peu de matière que j'avais entre les mains ne m'a pas permis d'en faire l'analyse, et d'ailleurs le sel de platine se précipitait à l'état d'une huile jaunâtre refusant absolument de cristalliser.

Action du bromure d'éthyle sur l'éthylochloraniline.

En opérant sous l'influence d'un grand excès de bromure, je trouvai, au bout de deux jours d'exposition à la température de 100 degrés, un bromhydrate en dissolution. Après l'avoir décomposé par la potasse, je repris par l'éther, en lavant même à l'eau la solution éthérée, et la soumis à l'évaporation. L'huile fut dissoute dans l'acide chlorhydrique, et précipitée par le bichlorure de platine. Il se sépara aussitôt un beau précipité orangé fusible à 100 degrés.

$0^{gr},237$ de matière ont donné 0,058 de platine.

La formule

$$C^{20}H^{14}Cl\,Az,\ HCl,\ PtCl^2$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.
1 éq. de diéthylochloraniline.	183,50	47,09	»
1 éq. d'acide chlorhydrique.	36,50	9,37	»
2 éq. de chlore..........	71,00	18,22	»
1 éq. de platine..........	98,68	25,32	24,53
	389,68	100,00	

Action du bromure d'éthyle sur la bromaniline.

L'analogie se poursuit complétement. Le sel de platine de la nouvelle base est également une huile visqueuse que j'ai négligé de soumettre à l'analyse.

Action du bromure d'éthyle sur la nitraniline.

La dissolution de cette base dans le bromure d'éthyle est fort prompte : il se dépose bientôt des cristaux d'un jaune pâle et d'un volume considérable. L'addition d'un alcali sépare l'éthylonitraniline à l'état d'une huile qui ne tarde pas à se concréter. La base nouvelle est facilement soluble dans l'éther et l'alcool, peu soluble dans l'eau bouillante d'où elle se dépose en groupes étoilés des cristaux jaunâtres.

Le sel de platine se précipite en écailles jaunes, solubles dans les liqueurs trop acides.

$0^{gr},154$ de matière ont donné 0,040 de platine, soit 26,23 pour 100.

La formule

$$C^{16}H^{16}Az^2O^4, HCl, PtCl^2$$

exige 26,51 pour 100.

La possibilité d'introduire 2 équivalents d'éthyle dans ces bases diverses, démontre qu'elles contiennent toutes la même quantité d'hydrogène basique que l'aniline elle-même. Il est donc évident que c'était l'hydrogène du phényle que le chlore, le brome, la molécule hypoazotique viennent successivement remplacer. On peut, du reste, représenter, dans le tableau suivant, les transformations en question.

Chloraniline....... $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$ Bromaniline .... $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Br \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$ Nitraniline..... $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Az\,O^4 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$

Éthylochloraniline.. $\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$ Éthylobromaniline $\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Br \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$ Éthylonitraniline $\left.\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Az\,O^4 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$

Diéthylochloraniline $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^4 \\ Cl \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az.$

On sait que, dans l'aniline, 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par le chlore, le brome, et probablement aussi par l'acide hypoazotique. On se rappelle que M. Cahours a obtenu de l'anisole, l'anisidine, la nitranisidine, la dinitranisidine. Les propriétés basiques diminuent d'autant plus qu'il y entre plus de chlore ou de brome; de la bromaniline à la tribromaniline on passe, d'un corps basique encore, à une substance tout à fait neutre. Rappelons-nous que dans le phénol mono et bibromé, découvert par M. Cahours, les caractères de l'hydrate de phényle vont en se modifiant et accusent, dans le phénol tribromé, une réaction éminemment acide; nous ne serons plus surpris alors que le développement des éléments électronégatifs ne puisse pas affecter la nature basique d'un système

moléculaire dans lequel l'hydrogène est éliminé. On peut ainsi former deux séries de réactions opposées, mais cependant parallèles.

Hydrate de phényle....	$HO, C^{12}H^{5}O$, légèrem. acide.	Phénylamine........	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az$, très-basique.
Bromure de phényle...	$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{4} \\ Br \end{matrix}\right\} O$, plus acide.	Bromophénylamine...	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{4} \\ Br \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az$, moins basiq.
Bibromure de phényle..	$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{3} \\ Br^{2} \end{matrix}\right\} O$, plus acide.	Bibromophénylamine.	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{3} \\ Br^{2} \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az$, moins basiq.
Tribromure de phényle.	$HO, C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{2} \\ Br^{3} \end{matrix}\right\} O$, très-acide.	Tribromophénylamine	$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{2} \\ Br^{3} \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} Az$, neutre.

La tribromaniline ne diffère nullement de l'oxamide. C'est de l'ammoniaque qui a échangé une portion de son hydrogène contre un élément fortement électronégatif. Sous l'influence des acides énergiques, il se reproduit de l'acide tribromophénylique d'une part, de l'acide oxalique de l'autre.

Action du bromure et de l'iodure de méthyle sur l'aniline.

Méthylaniline.— Le mélange ne tarde pas à se concréter en une masse de cristaux d'hydrobromate. Quand on emploie l'iodure de méthyle, l'action est si violente, qu'à moins d'opérer par portions ménagées le mélange des matières, le précipité cristallisé est projeté hors du vase où s'effectue la réaction.

La méthylaniline est une huile dont l'odeur est particulière et rappelle un peu celle de l'aniline; elle bout à 192 degrés; elle colore encore en violet l'hypochlorite de chaux. L'oxalate de la base est très-aisé à obtenir, mais il se décompose rapidement avec formation d'aniline et très-probablement aussi d'oxalate de méthyline.

La réaction qui donne naissance à la méthylaniline est représentée par l'équation suivante :

$$C^{14}H^{9}Az = \left\{\begin{matrix} H \\ C^{12}H^{5} \\ C^{2}\ H^{3} \end{matrix}\right\} Az.$$

Cette formule est établie par l'analyse du sel de platine; il se précipite sous forme d'une huile incolore qui se prend en une masse de cristaux d'un jaune pâle susceptibles de se décomposer rapidement. Le lavage doit être promptement effectué, car le sel est très-soluble dans l'eau. Il noircit immédiatement dans une solution alcoolique.

I. $0^{gr},101$ de matière ont donné 0,031 de platine.

II. $0^{gr},246$ de matière ont donné 0,078 de platine

III. $0^{gr},206$ de matière ont donné 0,066 de platine.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.
Platine.	31,33	31,78	31,96

La formule

$$C^{14}H^{9}Az, HCl, PtCl^{2}$$

exige 31,52 pour 100 de platine.

Action de l'iodure de méthyle sur l'éthylaniline. Méthyléthylaniline.

Le mélange commence à cristalliser au bout de deux jours à la température de 100 degrés. La base ne réagit plus sur le chlorure de chaux; ses sels sont très-solubles. Je n'ai pu obtenir que l'hydrobromate cristallisé. Le chloroplatinate lui-même reste à l'état huileux sans se solidifier. Je ne puis néanmoins conserver le moindre doute que la base soit représentée par la formule

$$C^{18}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\}.$$

On a donc obtenu le remplacement des 3 équivalents d'hydrogène par le phényle, l'éthyle et le méthyle. J'ai encore obtenu une combinaison analogue dans laquelle le méthyle est remplacé par l'amyle.

Action du bromure d'amyle sur l'aniline.

Le mélange dépose, au bout de quelques jours, de magnifiques cristaux de bromhydrate de la base. L'eau mère n'est plus qu'un mélange d'amylaniline et de bromure d'amyle. En chauffant au bain-marie en présence d'un grand excès de bromure, le tout est converti en bromhydrate d'amylaniline. Dans ce dernier cas, on sépare la base par une distillation avec de la potasse.

$0^{gr},276$ de matière ont donné 0,816 d'acide carbonique et 0,256 d'eau.

Ce qui conduit à la formule

$$C^{22}H^{17}Az = Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix} \right\},$$

qui exige :

		Calculé.	Trouvé.
C^{22}........	132	80,98	80,64
H^{17}.........	17	10,42	10,30
Az.........	14	8,60	»
	163		

L'amylaniline est un liquide incolore, d'une odeur agréable, mais que la chaleur modifie bientôt en rendant perceptible l'odeur insupportable de l'huile de pommes de terre. Elle bout à 258 degrés, ou à 54 degrés de plus que l'éthylaniline. Elle forme de beaux sels insolubles avec les acides chlorhydrique, hydrobromique et oxalique, doués en outre d'un aspect gras. Le sel de platine est huileux et se décompose rapidement; je ne l'ai pas analysé.

Action du bromure d'amyle sur l'amylaniline.

Le mélange se solidifie au bout de deux jours à la température du bain-marie; les sels sont insolubles dans l'eau. La nouvelle base est représentée par la formule

$$C^{32}H^{27}Az = Az \left\{ \begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix} \right\}.$$

Le sel de platine est une substance huileuse qui se solidifie sous forme d'un précipité rouge-brique; il fond à 100 degrés sans se décomposer.

I. $0^{gr},301$ de matière ont donné 0,482 d'acide carbonique et 0,176 d'eau.

II. $0^{gr},255$ de matière ont donné 0,057 de platine.

III. $0^{gr},475$ de matière ont donné 0,106 de platine.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.
Platine	»	22,43	22,34
Carbone.	43,61	»	»
Hydrogène......	6,50	»	»

La formule

$$C^{32}H^{27}Az, HCl, PtCl^{2}$$

exige :

C^{32}.........	192,00	43,71
H^{28}.........	28,00	6,37
Az,.........	14,00	3,19
Cl^{3}.........	106,50	24,25
Pt.........	98,68	22,47
	439,18	100,00

La diamylaniline bout de 275 à 280 degrés.

Action du bromure d'éthyle sur l'amylaniline, et du bromure d'amyle sur l'éthylaniline.

L'amyléthylaniline s'obtient facilement au bout de deux jours de contact; c'est un liquide incolore, bouillant à 262 degrés. Le chlorhydrate et l'hydrobromate sont bien cristallisés; le chloroplatinate fond à 100 degrés. La base est représentée par la formule

$$C^{26}H^{21}Az = Az \begin{Bmatrix} C^{4}\ H^{5} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^{5} \end{Bmatrix}.$$

I. $0^{gr},289$ de chloroplatinate ont donné 0,413 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

II. $0^{gr},264$ de chloroplatinate ont donné 0,065 de platine.

III. $0^{gr},251$ de chloroplatinate ont donné 0,061 de platine.

La formule exige :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{26}........	156,00	39,27	39,00	»
H^{22}........	22.00	5,54	5,70	»
Az........	14,00	3,53	»	»
Cl^{3}........	106,50	26,82	»	»
Pt........	98,68	24,84	24,63	24,66
	397,18	100,00		

L'action du bromure d'amyle sur l'éthylaniline fournit une base identique. Je voulais savoir si les 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque avaient la même valeur, en d'autres termes, s'il était indifférent de remplacer l'un d'entre eux par un radical donné. J'ai comparé avec soin les réactions de ces deux bases, et je les ai trouvées identiques. Ainsi, par exemple, lorsqu'on distille le bromhydrate, il se décompose dans les deux cas en bromure d'amyle et éthylaniline.

Action du bromure d'éthyle sur l'ammoniaque.

Je devais m'attendre à la formation de trois alcalis nouveaux; l'expérience a réalisé cet espoir.

Éthylamine (Éthylammoniaque).

Le bromure d'éthyle n'agit que lentement à froid sur une solution aqueuse d'ammoniaque. Au bout de huit à dix jours, on trouve cependant une grande quantité de bromhydrate en dissolution. Ce sel est un mélange de sel ammoniacal et d'éthylamine, déjà obtenu par M. Wurtz en décomposant l'éther cyanique par la potasse. On évapore à sec au bain-marie, on ajoute une solution de potasse au résidu, et l'on obtient un gaz alcalin qui brûle avec la flamme bleu pâle de l'éthylamine.

En employant une solution alcoolique d'ammoniaque, on obtient au bout de vingt-quatre heures un abondant précipité de bromhydrate d'ammoniaque, et l'eau mère contient un mélange d'hydrobromate et de la base elle-même. On accélère beaucoup la réaction en chauffant à 100 degrés; on introduit le mélange avec un excès de bromure d'éthyle dans des tubes à analyse de 2 pieds de long, scellés au chalumeau, et immergés à moitié de leur hauteur. Le bromure d'éthyle distille et retombe sans cesse dans le mélange après s'être condensé dans la partie supérieure du tube. La liqueur est neutre ou légèrement acide.

On n'a plus qu'à obtenir la base en distillant sur la potasse, et on la trouve douée de toutes les propriétés si bien étudiées par M. Wurtz. Je n'ai rien à ajouter aux faits établis par ce chimiste distingué, je me bornerai à donner l'analyse du sel de platine.

0gr,252 de matière ont donné 0,099 de platine, soit 39,34 pour 100

La formule

$$C^4 A^7 Az,\ HCl,\ PtCl^2$$

exige 39,30 pour 100.

Diéthylamine.

En employant un excès de bromure d'éthyle, la réaction est plus rapide et se trouve terminée au bout de quelques heures d'ébullition. Il se dépose, par le refroidissement, sous forme de cristaux aciculaires, l'hydrobromate de diéthylamine. En distillant avec de la potasse, on obtient un liquide très-volatil, très-inflammable, soluble dans l'eau et fortement alcalin. Le chloroplatinate est d'un rouge orangé.

0gr,225 de matière ont donné 0,143 d'acide carbonique et 0,089 d'eau.

0gr,341 de matière ont donné 0,121 de platine.

La formule

$$C^8 H^{11} Az,\ HCl,\ PtCl^2$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.
C^8..........	48,00	17,19	17,33
H^{12}..........	12,00	4,30	4,39
Az..........	14,00	5,03	»
Cl^3..........	106,5	38,14	»
Pt..........	98,68	35,34	35,45
	279,18	100,00	

La diéthylamine peut donc être envisagée sous cette forme :

$$C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix} H \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}.$$

Triéthylamine.

Le mélange de diéthylamine et de bromure d'éthyle se solidifie, au bout d'une très-courte ébullition, en beaux cristaux fibreux de plusieurs pouces de longueur. Cet hydrobromate, traité par la potasse, abandonne la triéthylamine sous forme d'un liquide incolore, inflammable, très-alcalin, soluble à l'eau, mais moins cependant que la diéthylamine. Le chloroplatinate est l'un des plus beaux sels que j'aie jamais vus. Soluble dans l'eau, il cristallise en rhomboèdres réguliers de $\frac{1}{2}$ pouce de diamètre et d'un beau rouge orangé. Il fond à 100 degrés.

I. $0^{gr},595$ de chloroplatinate ont donné 0,511 d'acide carbonique et 0,280 d'eau.

II. $0^{gr},186$ de chloroplatinate ont donné 0,059 de platine.

III. $0^{gr},523$ de chloroplatinate ont donné 0,167 de platine.

La formule

$$C^{12}H^{15}Az, HCl, PtCl^2$$

exige :

		Calculé.	Trouvé.	
C^{12}........	72,00	23,43	23,42	»
H^{16}.......	16,00	5,20	5,22	»
Az........	14,00	4,54	»	»
Cl^3........	106,5	34,71	»	»
Pt........	98,68	32,12	31,99	32,10
	307,18	100,00		

On peut donc l'envisager de la manière suivante :

$$C^{12}H^{15}Az = Az\left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}.$$

En essayant de prolonger l'action du bromure d'éthyle sur la triéthylamine, j'observai la formation d'un petit

nombre de cristaux opaques, blancs et granulaires, dont l'étude m'occupe en ce moment. Le reste n'était que de la triéthylamine qui n'avait subi aucune altération.

On a donc successivement :

Ammoniaque........ $H^3 Az = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$

Éthylammoniaque..... $C^4 H^7 Az = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} Az.$

Diéthylammoniaque... $C^8 H^{11} Az = \left\{\begin{matrix} H \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} Az.$

Triéthylammoniaque... $C^{12} H^{15} Az = \left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} Az.$

Il est certain qu'on doit obtenir les termes correspondants dans les séries amylique et méthylique. Il est également probable que les hydrogènes arséniés et phosphorés, soumis aux mêmes influences, donneront des produits analogues. Les combinaisons remarquables obtenues par M. Paul Thenard promettent de réaliser bientôt cet espoir. La combinaison $C^6 H^9 Ph$ correspond évidemment, dans la série phosphorée du méthyle, à la triéthylamine.

J'ai déjà eu l'occasion de faire voir que les méthodes qui transforment les sels ammoniacaux en nitriles manquent de produire le même résultat sur les sels d'aniline, tandis que ces derniers se prêtent à la formation des amides, des acides amidés et même des imides. Ce fait se comprend aisément si l'on considère l'aniline comme une base amidée. De même, on verra sans doute que les bases imidées, comme l'éthylaniline et la diéthylamine, bien que pouvant encore former des amides et des acides amidés, ne sont plus susceptibles de donner naissance à des imides. Enfin, dans les bases nitriles comme la diéthylaniline ou la triéthylamine,

on trouvera probablement que la faculté de donner naissance à des dérivés par diminution d'eau se borne à la production des acides amidés, ou bien a complétement disparu.

Rapports qui existent entre les bases dérivées de l'aniline et de l'ammoniaque et d'autres groupes d'alcaloïdes.

Le tableau suivant renferme les bases dérivées de l'aniline :

Aniline	$C^{12}H^7Az$;
Méthylaniline	$C^{14}H^9Az = C^{12}H^7Az + C^2H^2$;
Éthylaniline......	$C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2)$;
Méthyléthylaniline .	$C^{18}H^{13}Az = C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2)$;
Diéthylaniline.....	$C^{20}H^{15}Az = C^{12}H^7Az + 4(C^2H^2)$;
Amylaniline......	$C^{22}H^{17}Az = C^{12}H^7Az + 5(C^2H^2)$;
Éthylamylaniline ..	$C^{26}H^{21}Az = C^{12}A^7Az + 7(C^2H^2)$;
Diamylaniline.....	$C^{32}H^{27}Az = C^{12}H^7Az + 10(C^2H^2)$.

On voit qu'ils ne diffèrent tous les uns des autres que par le coefficient $n(C^2H^2)$. On voit de plus qu'il manque les termes $C^{12}H^7Az + 6(C^2H^2)$, $C^{12}H^7Az, 8(C^2H^2)$ et $C^{12}H^7Az, 9(C^2H^2)$. On pourrait combler la première lacune en soumettant l'amylaniline à l'action de l'iodure de méthyle; les autres termes ne sauraient être obtenus que par la découverte d'alcools inconnus jusqu'à ce jour.

Plusieurs des bases précédentes sont déjà connues. On connaît la belle réaction qui permit à M. Zinin de relier l'aniline à la benzine. On sait de plus qu'on a obtenu une série d'hydrocarbures ne différant entre eux que par $n(C^2H^2)$, et susceptibles de donner naissance à des bases nouvelles par le même moyen.

e..	$C^{12}H^7$;	Aniline ..	$C^{12}H^7Az$;
e.	$C^{14}H^8 = C^{12}H^6 + C^2H^2$;	Toluidine.	$C^{14}H^9Az = C^{12}H^7Az + C^2H^2$;
..	$C^{16}H^{10} = C^{12}H^6 + 2(C^2H^2)$;	Xylidine..	$C^{16}H^{11}Az = C^{12}H^7Az + 2(C^2H^2$
e.	$C^{18}H^{12} = C^{12}H^6 + 3(C^2H^2))$	Cumidine .	$C^{18}H^{13}Az = C^{12}H^7Az + 3(C^2H^2$
e.	$C^{20}H^{14} = C^{12}H^6 + 4(C^2H^2)$;	Cymidine.	$C^{20}H^{15}Az = C^{12}H^7Az + 4(C^2H^2$

On voit maintenant que la toluidine est isomère de la méthylaniline; la xylidine, la cumidine, la cymidine le sont de l'éthylaniline, de la méthyléthylaniline et de la diéthylaniline. On peut se demander alors s'il y a identité ou simplement isomérie. Un examen attentif m'a conduit aux résultats suivants.

La toluidine est solide, bout à 198 degrés, donne des sels peu solubles et un beau sel de platine d'un jaune orangé. La méthylaniline est huileuse, bout à 192 degrés, donne des sels solubles et peut reproduire de l'aniline, tandis que l'autre n'en est pas susceptible. Le sel de platine est d'un jaune pâle et noircit bientôt. La cumidine et la méthyléthylaniline, bien que liquides toutes deux, ne présentent pas des différences moins frappantes.

La toluidine, la xylidine et la cumidine appartiennent à la classe d'alcaloïdes que je propose de désigner sous le nom de *bases amidées,* tandis que les alcalis dérivés de l'aniline sont des bases imidées ou des bases nitriles. La différence dans les propriétés dépend d'une différence dans la constitution moléculaire, comme le montre le tableau suivant :

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az = \text{aniline.}$$

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{14}H^{7} \end{matrix}\right\} Az = \text{toluidine} = \text{méthylaniline} = \left\{\begin{matrix} H \\ C^{2}H^{3} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{16}H^{9} \end{matrix}\right\} Az = \text{xylidine} = \text{éthylaniline} = \left\{\begin{matrix} H \\ C^{4}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{18}H^{11} \end{matrix}\right\} Az = \text{cumidine} = \text{méthyléthylaniline} = \left\{\begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

L'action du bromure d'éthyle sur ces substances suffira pour décider la question. On peut obtenir le corps $C^{18}H^{13}Az$,

en sorte qu'on possède maintenant trois isomères, l'éthylotoluidine, la méthyléthylaniline et la cumidine. On voit, en même temps, que les alcalis de la forme $C^{18}H^{13}Az$ peuvent ainsi s'obtenir en introduisant 1 équivalent de méthyle dans la xylidine, 2 équivalents de méthyle dans la toluidine, ou en fixant dans l'aniline le radical alcoolique encore inconnu qui correspond à l'acide métacétique (le propyle). On arrive ainsi à six alcaloïdes, tous isomères, mais différant beaucoup au point de vue de la constitution de la molécule.

$$\text{Cumidine} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{18}H^{11} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Méthyloxylidine} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ C^{2}\ H^{3} \\ C^{16}H^{9} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Éthylotoluidine} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ C^{4}\ H^{5} \\ C^{14}H^{7} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Diméthylotoluidine} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^{2}\ H^{3} \\ C^{2}\ H^{3} \\ C^{14}H^{7} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Propylaniline} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ C^{6}\ H^{7} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

$$\text{Méthyléthylaniline} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^{2}\ H^{3} \\ C^{4}\ H^{5} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az.$$

En arrivant au terme diamylaniline $C^{32}H^{27}Az$, on voit que cette formule ne représente pas moins de vingt alcaloïdes différents qu'on ne peut manquer d'obtenir un jour.

Les cas d'isomérie ne sont pas moins nombreux dans la série des bases dérivées de l'ammoniaque par l'insertion

de 1 équivalent du radical alcoolique représenté par la formule générale

$$C^n H^{n+1}.$$

L'éthylamine est isomère de la diméthylamine ; la diéthylamine, de la méthylopropylamine ; de la diméthyléthylamine et de la butylamine (*). Peut-être faudra-t-il y ranger aussi la pétinine du docteur Anderson, $C^8 H^{10} Az$, dans le cas où l'analyse y démontrerait l'existence de 1 équivalent d'hydrogène de plus. De même, on obtiendra comme isomères de la triéthylamine, la capronamine, la méthylamylamine, l'éthylobutylamine, la dipropylamine : je suis loin de croire que la constitution de la quinine et de la morphine, par exemple, soit aussi simple. Nous savons que le système $\left\{\begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}\right\}$ Az peut, sans perdre son caractère primordial, assimiler plusieurs autres groupes d'éléments. La cyaniline, la mélaniline, la dicyanomilaniline et leurs congénères en sont des exemples.

Quoi qu'il en soit, on finira toujours par arriver à connaître la constitution moléculaire de ces alcaloïdes, et même peut-être par les reconstruire de toutes pièces.

L'action du bromure d'éthyle sera dans cette voie d'un puissant secours. On peut, par son moyen, s'assurer si l'alcaloïde en question correspond à une amide, une imide ou un nitrile. Quelques tentatives faites sur la nicotine et la conicine promettent des résultats féconds ; ces alcalis contiennent évidemment encore de l'hydrogène basique, car, traités par le bromure d'éthyle, ils s'attaquent rapidement en donnant naissance aux hydrobromates de deux bases. Étendues aux alcalis des quinquinas et aux bases de

(*) La même remarque s'applique au dérivé de la caféine décrit par Rochleder sous le nom de *formyline* $C^2 H^4 Az$. Ce devrait être ou $C^2 H^3 Az$ ou $C^2 H^5 Az$.

la série $C^n H^{n+1} Az O^4$ (sarcotine, leucine, etc.), ces recherches nous donneront sans doute des lumières qui nous manquent actuellement. On se rappelle que quelques chimistes, en traitant la brucine et la narcotine par l'acide nitrique, ont découvert dans les produits résultants la présence de l'éthyle ou du méthyle. Les belles recherches de M. Cahours sur l'huile de gaulthéria ont démontré que les combinaisons méthyliques peuvent être sécrétées dans l'organisme des plantes. Enfin les travaux de M. Stenhouse ont établi que la distillation sèche des matières organiques azotées fournissait toujours des bases en même temps qu'un dégagement d'ammoniaque.

En terminant, je mettrai sous les yeux du lecteur un tableau des différentes combinaisons basiques que j'ai tirées de l'ammoniaque.

TYPE.	BASES AMIDÉES.	BASES IMIDÉES.	BASES NITRILES.
Ammoniaq. (Amine). $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ H \end{Bmatrix}$ Az.	Aniline. .... Phénylamine. $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Éthylaniline.... $\begin{Bmatrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Diéthylaniline..... $\begin{Bmatrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.
		Méthylaniline... $\begin{Bmatrix} H \\ C^2H^3 \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Méthyléthylaniline. $\begin{Bmatrix} C^2H^3 \\ C^4H^5 \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.
		Amylaniline.... $\begin{Bmatrix} H \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Diamylaniline..... $\begin{Bmatrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.
			Éthylamylaniline... $\begin{Bmatrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \\ C^{12}H^5 \end{Bmatrix}$ Az.
	Chloraniline. $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ Cl \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	Éthylochloranil. $\begin{Bmatrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ Cl \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	Diéthylochloraniline $\begin{Bmatrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ Cl \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.
	Bromaniline. $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ Br \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	Éthylobromanil. $\begin{Bmatrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ Br \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	
	Nitraniline.. $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ AzO^4 \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	Éthylonitraniline $\begin{Bmatrix} H \\ C^4H^5 \\ C^{12}\begin{Bmatrix} H^4 \\ AzO^4 \end{Bmatrix} \end{Bmatrix}$ Az.	
	Éthylamine.. $\begin{Bmatrix} H \\ H \\ C^4H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Diéthylamine... $\begin{Bmatrix} H \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{Bmatrix}$ Az.	Triéthylamine.... $\begin{Bmatrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{Bmatrix}$ Az.

NOTE

Sur la loi du courant musculaire, et sur la modification qu'éprouve cette loi par l'effet de la contraction;

PAR M. E. DU BOIS-REYMOND (de Berlin).

Lue à l'Académie des Sciences dans sa séance du 25 mars 1850.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les deux premiers volumes de mes *Recherches d'Électricité animale* (Berlin, G. Reimer, 1848 et 1849). Ces recherches, qui ont eu pour point de départ le courant de la grenouille découvert par Galvani et Nobili, ont abouti à une théorie positive de l'agent nerveux et de la puissance motrice des muscles, basée sur l'observation des phénomènes électriques que présentent ces organes.

L'objet de cette Note est de faire connaître à l'Académie la série d'expériences qui a fini par me conduire à la découverte du développement d'un courant électrique dans les muscles de l'homme vivant au moment de la contraction. Qu'il me soit permis, à cet effet, de reprendre les choses d'un peu plus haut.

Volta avait déjà remarqué que, pour obtenir la contraction de la grenouille sans l'intervention d'une action électromotrice étrangère, il fallait intéresser au contact l'aponévrose du tendon d'Achille qui recouvre la partie inférieure du muscle gastrocnémien.

Près d'un demi-siècle s'écoula jusqu'à ce que M. Matteucci découvrit en 1841 que la contraction s'obtient non moins facilement en mettant en contact le nerf avec une section transversale du muscle au lieu de l'aponévrose. Une année plus tard, M. Matteucci démontra, à l'aide du galvanomètre, que dans cette expérience l'intérieur du muscle se comporte à l'égard de sa surface, comme le ferait le

cuivre à l'égard du zinc dans un couple électromoteur. M. Matteucci coupa à moitié un certain nombre de cuisses de grenouilles, et les arrangea en forme de pile, de manière à faire communiquer ensemble la partie interne de l'un des éléments avec la surface externe quelconque, soit charnue, soit tendineuse, soit osseuse, de l'élément avoisinant. Le courant se trouva dirigé, dans la pile, de la partie interne à la surface externe des tronçons de cuisse.

M. Matteucci nomma ce courant, *courant musculaire,* en le distinguant soigneusement du courant de la grenouille de Nobili. Il se déclara, en même temps, et encore beaucoup plus tard, tout à fait incapable de donner une explication de l'identité des rôles que jouent, dans la production du courant musculaire et de celui de la grenouille, l'intérieur du muscle d'une part, et de l'autre l'aponévrose du tendon d'Achille. En effet, dans l'expérience de Nobili, le courant de la grenouille est dirigé des pieds de l'animal à son bassin, c'est-à-dire que l'aponévrose du tendon d'Achille se comporte encore à l'égard des muscles de la cuisse comme le ferait le cuivre à l'égard du zinc dans un couple électromoteur.

Vers le même temps, en 1842, j'établis ainsi qu'il suit la loi du courant musculaire, y compris le soi-disant courant de la grenouille, dans un Mémoire qui a paru dans le cahier de janvier 1843 des *Annales de Poggendorff:*

Toutes les fois qu'un arc conducteur est établi entre un point quelconque de la coupe longitudinale, soit naturelle, soit artificielle, du muscle et un point également arbitraire de la coupe transversale, soit naturelle, soit artificielle, du même muscle, il existe dans cet arc un courant dirigé de la coupe longitudinale à la coupe transversale du muscle.

Par coupe longitudinale du muscle, j'entends une surface du muscle telle, qu'elle ne présente que les côtés des prismes que figurent les faisceaux primitifs. Je dis coupe

longitudinale naturelle, quand il s'agit de la surface charnue des muscles intacts; je dis, au contraire, coupe longitudinale artificielle, quand il s'agit d'une pareille surface mise à découvert, soit à l'aide du scalpel, soit par le déchirement du muscle.

Par coupe transversale du muscle, j'entends une surface du muscle telle, qu'elle ne présente que les bases des prismes que figurent les faisceaux primitifs, quel que soit l'angle que le plan de la coupe fait avec la direction de ces faisceaux. Je dis coupe transversale artificielle, quand une pareille surface est mise à découvert à l'aide du scalpel. Quant à la coupe transversale naturelle, c'est l'ensemble des extrémités de tous les faisceaux primitifs qui vont aboutir côte à côte au tendon du muscle. Ceci posé, il est facile de s'assurer, en faisant la section longitudinale d'un muscle gastrocnémien ou triceps de la grenouille, que l'aponévrose du tendon d'Achille ou du tendon du triceps n'est autre chose qu'un revêtement tendineux, c'est-à-dire simplement conducteur de la coupe transversale naturelle du muscle.

La loi que je viens de rappeler à l'Académie est déduite de l'étude de muscles de forme prismatique plus ou moins régulière, tels qu'on les trouve dans la cuisse de la grenouille. Cette loi établit :

1°. L'identité parfaite du courant musculaire et du soi-disant courant de la grenouille, identité qui jusqu'alors n'avait pas été reconnue. Le courant de la grenouille dans l'expérience de Nobili est tout simplement la résultante des courants qui circulent incessamment entre la coupe longitudinale naturelle et les coupes transversales naturelles de tous les muscles des extrémités inférieures de la grenouille. Le courant musculaire étant en partage à tous les muscles de tous les animaux, il est nécessaire que leurs membres présentent des phénomènes analogues à ce que l'on a si improprement désigné du nom de *courant de la*

grenouille; c'est ce qui se vérifie par le fait, ainsi qu'on peut le voir dans mon Mémoire cité plus haut.

La loi précédemment énoncée offre :

2°. La solution du problème devant lequel M. Matteucci s'était arrêté, c'est-à-dire qu'elle explique le rôle négatif que joue en apparence, dans la production du soi-disant courant de la grenouille, l'aponévrose du tendon d'Achille.

Cette loi donne : 3° une tout autre idée que celle qu'on avait pu se faire jusqu'alors de la disposition des hétérogénéités électromotrices dans le muscle. En effet, il n'était question, dans le Mémoire du physicien de Pise, que d'une hétérogénéité entre la partie interne du muscle et sa surface externe, soit charnue, soit tendineuse; et cette hétérogénéité même n'avait été observée que sur des tronçons informes de membres tout entiers de la grenouille. La loi du courant musculaire, telle que je l'ai fait ressortir, non-seulement apprend à connaître la disposition des hétérogénéités électromotrices tout à l'entour d'un muscle de forme quelconque, et renfermé entre des surfaces quelconques, soit naturelles, soit artificielles, mais encore elle comporte l'existence de pareilles hétérogénéités jusque dans les plus petites parties du muscle, entre les faces de ces parties qui correspondent aux bases des prismes que figurent les faisceaux primitifs, et celles qui correspondent aux côtés de ces mêmes prismes.

Cependant cette loi n'était elle-même pas encore tout à fait complète. Il en résulterait qu'en établissant un arc conducteur entre deux points quelconques de la coupe longitudinale ou de la coupe transversale du muscle, on n'obtiendrait pas de courants, du moins réguliers. C'est pourtant ce qui ne se vérifie pas en faisant usage d'un galvanomètre suffisamment sensible.

Voici, au contraire, ce que l'on découvre alors. Pour

fixer les idées, supposons au muscle la forme d'un cylindre droit à base circulaire. Appelons *équateur du cylindre* le cercle d'intersection de la surface latérale du cylindre et d'un plan qui passe par le milieu de son axe; alors la condition pour que l'aiguille d'un galvanomètre dont les extrémités sont appliquées au muscle reste en repos, peut s'énoncer ainsi qu'il suit : Si les extrémités se trouvent toutes deux dans la surface latérale du cylindre, il faut qu'elles soient à égale distance des centres de ses bases. Dans tout autre cas, il y aura une déviation de l'aiguille telle, qu'elle indiquera un courant dirigé dans l'arc dérivateur de l'extrémité plus rapprochée de l'équateur à l'extrémité plus rapprochée de l'une des bases du cylindre, et cette déviation sera d'autant plus forte que le point du milieu A entre les extrémités de l'arc dérivateur, sera plus rapproché de la limite entre la surface latérale du cylindre et l'une de ses bases. Si la distance du point A à cette limite vient à être moindre que la demi-distance des deux extrémités de l'arc l'une de l'autre, c'est-à-dire si l'une de ces deux extrémités se trouve appliquée à la surface latérale et l'autre à la base du cylindre, le courant, tout en gardant la même direction, augmente considérablement d'intensité, et l'expérience rentre dans les conditions de la loi précédemment établie.

Prenant pour abscisses les côtés du rectangle qui résulte de l'intersection de la surface latérale du cylindre et d'un plan qui passe par son axe, et menant sur chaque moitié de chaque côté du rectangle les ordonnées parallèlement à la droite qui partage à moitié l'angle adjacent, il est facile, d'après ce que je viens de dire, de tracer la courbe des intensités du courant musculaire, telles qu'on les observe en faisant glisser le point A tout autour du rectangle, les extrémités de l'arc dérivateur étant maintenues à une distance constante 2Δ l'une de l'autre.

L'ordonnée de cette courbe est nulle chaque fois que le

point A coïncide avec le milieu d'un des côtés du rectangle. Que le point A s'éloigne de ce milieu pour se rapprocher de l'angle du rectangle, c'est-à-dire de la limite entre la surface latérale du cylindre et sa base, l'ordonnée acquiert des valeurs toujours plus considérables; et j'ai pu m'assurer que ces valeurs croissent d'autant plus rapidement que le point A s'écarte davantage du milieu du côté du rectangle. Mais quand le point A, dans sa marche, est arrivé à la distance Δ du sommet de l'angle, c'est-à-dire quand des deux extrémités de l'arc l'une franchit la limite entre la coupe longitudinale et la coupe transversale du muscle, l'ordonnée prend tout à coup un développement extraordinaire dans lequel elle persiste jusqu'à ce que le point A, après avoir dépassé le sommet de l'angle, s'en soit éloigné sur le côté adjacent au premier d'une distance encore égale à la distance Δ, c'est-à-dire jusqu'à ce que les deux extrémités de l'arc se retrouvent ensemble sur un seul et même côté du rectangle. A partir de là, l'ordonnée décroît de nouveau et devient nulle quand le point A coïncide avec le milieu du côté du rectangle adjacent au premier, et ainsi de suite pour les quatre angles et les quatre côtés du rectangle. Aux environs de l'angle du rectangle, il doit y avoir un maximum de l'ordonnée, mais il n'est pas possible d'en préciser davantage la position par l'expérience.

C'est donc là la loi du courant musculaire, et j'ajouterai que c'est en même temps celle du courant nerveux. Je passe maintenant à exposer la modification qu'éprouve cette loi, par suite de la contraction du muscle.

Et d'abord, il y a une remarque importante à faire au sujet du mode d'observation à choisir en ce cas. Eu égard à la durée extrêmement courte de la contraction et au moment d'inertie de l'aiguille du galvanomètre, il est de toute évidence qu'il ne suffira pas de faire faire au muscle une contraction unique, mais il faudra le faire entrer en téta-

nos, afin de prolonger sur l'aiguille l'action électromotrice, assurément bien légère, à laquelle on a droit de s'attendre de la part du muscle à l'instant de la contraction.

Qu'on s'imagine maintenant les deux extrémités du galvanomètre appliquées à deux points quelconques du muscle. L'aiguille sera maintenue dans une déviation constante, dont le sens et la grandeur, dans chaque cas donné, pourront être aisément prévus d'après la loi que je viens de faire connaître. A l'instant où, à l'aide de certains artifices dont il va être plus amplement question tout à l'heure, le muscle entre en tétanos, on voit l'aiguille reculer, dépasser le zéro du cadran, et aller osciller de l'autre côté pendant la durée du tétanos. Or, quels que soient les points du muscle auxquels on ait appliqué les extrémités du galvanomètre, dans chaque cas donné, la grandeur de l'action négative qui accompagne le tétanos est proportionnelle à l'intensité primitive du courant musculaire. Ainsi, par exemple, lorsque les extrémités du galvanomètre sont toutes deux appliquées à la coupe longitudinale du muscle et à égale distance de l'équateur du cylindre que le muscle figure, la déviation primitive est nulle, et, conformément à ce que je viens de dire, l'aiguille reste à zéro, même dans le tétanos le plus actif.

La modification qu'éprouve la loi du courant musculaire par l'effet de la contraction consiste donc simplement en ce que, au moment de cet acte, toutes les ordonnées de la courbe des intensités du courant musculaire subissent une réduction de leur grandeur proportionnelle à leur grandeur relative.

A cause de cette proportionnalité, il va sans dire que l'action électromotrice négative de la contraction s'observe d'autant plus facilement que l'intensité primitive du courant musculaire est plus considérable. C'est donc le courant qu'on obtient en plaçant l'une des deux extrémités de l'arc dérivateur sur la coupe longitudinale, l'autre sur la

coupe transversale du muscle, qui se prêtera le mieux à l'étude du phénomène en question. Aussi est-ce sur ce courant que j'ai, pour la première fois, signalé ce phénomène dans mon Mémoire de 1843. J'avais alors tétanisé le muscle, en soumettant son nerf moteur à la série continue des courants instantanés d'un appareil à induction volta-électrique. Quoiqu'il fût aisé de prouver le contraire, on pouvait objecter à ce mode d'expérimentation que peut-être une partie du courant d'induction se déviait dans le circuit du galvanomètre, et produisait ainsi l'apparence d'un changement d'intensité du courant musculaire.

Conséquemment, je m'appliquai à observer le même phénomène en tétanisant le muscle à l'aide d'autres moyens excitateurs que l'agent électrique. J'y réussis en faisant successivement usage de l'irritation mécanique, chimique et thermique du nerf moteur, et enfin de l'intoxication par le nitrate de strychnine.

Dans ce dernier cas, je procédai de différentes manières: tantôt je mettais à nu le muscle gastrocnémien, et je dérivais le courant de la surface charnue du muscle et de l'aponévrose du tendon d'Achille; tantôt je laissais la grenouille complétement intacte, et je dérivais le courant en appliquant les deux extrémités du galvanomètre, l'une aux pieds de la grenouille, l'autre à son bassin. Dans ce dernier cas j'observais, au moment de l'explosion du tétanos, une action électromotrice en sens contraire du courant de la grenouille, c'est-à-dire dirigée du bassin aux pieds. Je pouvais aussi mettre la grenouille à califourchon sur les vases rhéophores du galvanomètre, et ne tétaniser que l'une de ses jambes, après avoir coupé le nerf sciatique de l'autre. J'observais alors, au moment du tétanos, un courant *direct*, d'après la notation de Nobili, dans la jambe dont le nerf était intact.

De cette expérience à celle que M. de Humboldt a bien voulu communiquer à l'Académie, l'été dernier (*Comptes rendus,* tome XXVIII, page 641), il n'y avait, comme l'on

voit, plus qu'un pas à faire. En effet, il n'y avait qu'à substituer aux deux jambes de la grenouille, assise à califourchon sur les vases rhéophores, les deux bras de l'homme vivant, et à l'action de l'alcaloïde tétanifère, celle de la volonté confinée à l'un des deux bras seulement.

Voilà ce que je fis, pour la première fois, à la fin de 1845, et j'eus le bonheur de voir mes prévisions complétement réalisées. Mais l'Académie a été déjà suffisamment entretenue du fait en question, et ce serait abuser de ses moments que d'entrer, à ce sujet, dans des détails ultérieurs.

Dans une prochaine Note, je me propose de traiter des résultats qu'on obtient en étudiant, à l'aide de la grenouille rhéoscopique, la modification du courant musculaire par l'effet de la contraction.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	757,87	+21,5		757,09	+21,8		755,97	+22,1		755,16	+18,2		+23,0	+15,0	Couvert............	S. O.
2	756,57	+16,0		757,04	+19,3		757,60	+19,3		759,29	+15,6		+20,7	+13,6	Couvert; éclaircies..	O. S. O.
3	759,44	+20,5		758,53	+23,2		758,44	+24,4		759,02	+20,5		+25,2	+13,2	Nuageux..............	S. S O. fort.
4	757,71	+22,2		756,17	+27,0		756,33	+28,0		757,22	+18,3		+28,9	+15,9	Beau...............	S. O.
5	761,26	+18,4		761,01	+20,2		761,03	+22,0		762,39	+17,1		+22,2	+13,1	Beau...............	O. N. O.
6	761,68	+20,4		760,05	+21,5		758,31	+23,2		755,13	+19,4		+23,6	+10,2	Beau...............	S. S. E.
7	750,44	+20,7		750,48	+20,4		750,21	+20,2		752,95	+15,8		+21,3	+15,4	Couvert..............	S. O. fort.
8	757,78	+16,6		757,54	+17,6		757,77	+18,2		759,06	+14,7		+19,3	+13,6	Couv., quelq. éclairc.	O.
9	758,23	+18,4		757,59	+17,8		757,48	+17,3		756,64	+14,5		+20,0	+19,8	Couv., quelq. éclairc.	O.
10	758,00	+14,7		758,83	+16,6		758,67	+17,7		759,98	+13,2		+17,8	+11,5	Nuageux..............	N.
11	759,17	+17,5		758,88	+21,1		758,57	+21,4		759,62	+18,0		+22,4	+10,4	Très-nuageux........	N. O.
12	759,49	+18,0		758,52	+20,2		757,30	+22,2		756,48	+18,3		+22,4	+11,2	Beau...............	N. E.
13	755,97	+19,2		755,25	+20,6		754,93	+22,7		755,72	+18,0		+22,8	+11,7	Beau...............	N. E.
14	756,52	+21,0		756,02	+24,0		755,63	+25,4		755,14	+23,0		+25,6	+15,3	Beau; quelq. nuages.	S. E.
15	754,97	+25,3		754,87	+28,6		754,07	+28,4		755,13	+19,4		+30,7	+15,1	Couvert..............	S. S. O.
16	755,56	+26,6		754,92	+29,0		753,84	+30,2		753,65	+23,0		+31,2	+16,1	Beau ; quelq. nuages.	S. S. O.
17	753,01	+24,5		753,20	+27,5		752,59	+22,0		754,48	+19,0		+28,7	+19,0	Couv. ; quelq. éclairc.	S. S. O
18	757,10	+18,0		757,25	+22,3		757,49	+23,5		758,13	+19,0		+24,6	+17,7	Couvert..............	S. O.
19	758,25	+19,6		757,26	+22,2		756,40	+21,8		756,20	+17,0		+23,8	+15,6	Éclaircies............	S. O.
20	755,13	+19,3		754,91	+20,3		754,38	+20,7		755,05	+18,1		+21,5	+16,2	Couvert..............	S. O.
21	755,98	+18,9		755,96	+21,3		755,48	+23,4		755,86	+19,0		+24,1	+14,6	Couv. ; quelq. éclairc.	S.
22	756,12	+24,3		755,39	+26,5		754,84	+27,3		754,43	+22,7		+27,9	+14,4	Nuageux..............	S. E.
23	752,80	+26,0		751,98	+29,7		751,68	+29,0		753,97	+19,5		+33,0	+18,0	Beau...............	S. E.
24	757,37	+20,4		757,10	+24,2		756,46	+24,8		756,28	+18,2		+25,0	+15,3	Très-nuageux.........	S. O.
25	754,56	+23,7		753,42	+24,7		752,14	+24,2		751,40	+18,4		+25,6	+12,7	Couvert..............	S. S. O.
26	752,38	+20,2		751,96	+22,3		752,08	+21,2		753,03	+16,8		+23,3	+15,8	Éclaircies............	S. O.
27	753,94	+19,4		753,22	+21,6		753 67	+17,1		753,65	+15,8		+22,3	+12,7	Très-nuageux.........	O.
28	752,25	+16,6		752,25	+17,3		752,34	+16,5		753,69	+15,5		+18,0	+14,0	Couvert..............	O. N. O.
29	755,29	+18,0		755,07	+19,8		755,35	+19,5		757,08	+17,3		+21,8	+14,8	Très-nuageux.........	N.
30	758,91	+20,0		758,78	+22,9		758,37	+24,0		759,71	+20,0		+24,7	+14,0	Très-nuageux.........	N.
31	759,98	+17,9		759,58	+22,1		758,52	+24,0		759,46	+18,0		+24,3	+14,4	Beau...............	N. N. O.
1	757,90	+18,9		757,43	- 20,5		757,18	+21,2		757,68	+16,7		+22,2	+14,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,52	+20,9		756,11	+23,6		755,5[illegible]	+23,8		755,96	+19,3		+25,4	+14,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 4,411
3	755,41	+20,5		754,97	+22,9		754,63	+22,8		755,32	+18,3		+23,6	+14,6	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,900
	756,57	+20,1		756,13	+22,4		755,74	+22,6		755,29	+18,1		+23,7	+14,5	. . Moyenne du mois......	+ 19°,1

EXPÉRIENCES

Sur la formation artificielle, par voie humide, de quelques espèces minérales qui ont pu se produire dans les sources thermales sous l'influence combinée de la chaleur et de la pression;

PAR M. H. DE SENARMONT.

Voir les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXVIII, page 693.

Beaucoup d'espèces minérales qui constituent les roches cristallisées ou remplissent les filons, n'ont pas encore été obtenues par les procédés ordinaires de la chimie; et cependant la reproduction artificielle de ces composés naturels intéresserait au même degré le chimiste et le géologue.

Leurs éléments ne paraissent pas, en effet, avoir toujours obéi au même ordre d'affinités que nous savons mettre en jeu dans les diverses opérations des arts et dans les expériences de laboratoire. Il faut donc conclure de l'existence même de ces minéraux, qu'avec un autre ensemble de conditions physiques et d'influences extérieures, les réactions, les affinités chimiques peuvent être soumises à d'autres lois, et que nous connaissons seulement le champ étroit de la science qu'on peut apercevoir du point de vue particulier où nous nous trouvons placés.

Il n'est d'ailleurs pas moins évident qu'une définition précise, une limitation rigoureuse des conditions spécialement propres à la production de chaque espèce minérale jetterait un grand jour sur les phénomènes qui ont dû se passer à la surface de la terre pendant les différentes périodes géologiques; et si nous devons un jour connaître quelques particularités de son ancienne histoire, cette méthode est probablement la seule qui puisse nous les révéler.

Un examen attentif, une discussion intelligente des faits

purement géologiques peuvent, il est vrai, fournir quelques données, et déjà il en est plusieurs qui paraissent définitivement acquises à la science. Ainsi la géologie distingue aujourd'hui des roches cristallisées de diverses natures, différents genres de filons; elle entrevoit même ou soupçonne à quels agents, à quel ordre de réactions chimiques on peut assimiler les phénomènes qui leur ont donné naissance; mais elle s'arrête nécessairement à des aperçus généraux, à des rapprochements un peu vagues, et ne sortirait de cette sage réserve que pour s'égarer dans le vide des théories ou dans de stériles hypothèses. L'expérience seule peut aller plus loin; or la géologie minéralogique n'a pas, jusqu'ici, d'autre guide expérimental que la chimie.

L'analyse chimique n'éclaire toutefois qu'un seul côté de la question. On connaît très-imparfaitement une espèce minérale, parce qu'on a déterminé sa composition élémentaire ou même les lois atomiques qui régissent ces combinaisons; il reste encore à découvrir dans quelles conditions nécessaires chacune d'elles peut se produire. L'analyse est évidemment muette sur ce point, et c'est à la synthèse à compléter son œuvre inachevée.

MM. Mitscherlich et Berthier ont ouvert cette voie féconde; ils ont trouvé dans les produits de divers ateliers métallurgiques, et ont obtenu par voie sèche, plusieurs espèces minérales fusibles qui se rencontrent dans des roches éruptives. M. Ebelmen a formé ou fait cristalliser à une très-haute température, et dans des conditions toutes particulières, des substances infusibles. D'un autre côté, M. Gay-Lussac, et, après lui, M. Daubrée, ont imité certains produits que la décomposition mutuelle de la vapeur d'eau et de quelques chlorures volatils forme encore dans les volcans et dans les houillères embrasées; enfin plusieurs phénomènes ont trouvé une explication dans les réactions de la voie humide. M. G. Rose a habilement analysé les conditions de la précipitation du carbonate de chaux à

l'état d'arragonite, et une belle expérience de M. Haidinger, en donnant une éclatante confirmation des conjectures de MM. de Buch et Élie de Beaumont sur la formation de quelques dolomies, est venue répandre une vive lumière sur cette question si controversée et sur le problème général du métamorphisme. On doit aussi à M. Becquerel un grand nombre d'ingénieuses expériences sur l'influence longtemps continuée d'une électricité très-faible. Il a fait naître ainsi quelques espèces minérales et un grand nombre de composés qui paraissent échapper aux moyens ordinaires de la chimie.

Ces procédés divers, intéressants pour la science, et qui montrent au moins les ressources dont elle dispose, ne sont probablement pas tous ceux de la nature. Plusieurs paraissent même inconciliables avec certaines particularités d'association ou de gisement des minéraux; et pour en citer un seul exemple, la réunion constante du diaspore et du corindon exclut peut-être, dans la formation de ce dernier, l'intervention d'une chaleur excessive et les réactions ordinaires de la voie sèche. Il ne suffit pas d'ailleurs qu'une espèce minérale puisse prendre naissance dans quelques conditions particulières pour qu'il s'ensuive qu'elle a dû toujours et nécessairement se former ainsi. On ne sera donc certain d'avoir imité la nature, que quand on connaîtra à quelles limites un composé commence ou cesse de se produire, et qu'on aura épuisé toutes les combinaisons des agents de toute sorte qu'elle sait varier à l'infini.

A défaut de cette méthode rigoureuse, on doit, dans ce genre de recherches, s'en tenir à l'induction, prendre pour guide l'étude des gisements; et peut-être convient-il surtout de s'appliquer à imiter les phénomènes que nous avons journellement sous les yeux. Ils nous représentent sans doute, en traits plus ou moins affaiblis, ceux qui ont dû se produire en tout temps à la surface du globe. Tout démontre, en effet, que la nature n'a pas interrompu la créa-

tion minérale, et il est permis de croire qu'elle ne change guère les moyens et les agents qu'elle emploie.

Une classe nombreuse de gîtes métallifères s'est très-probablement formée par voie de dissolution. Les cristaux, les stalactites qui les remplissent, et plus encore la structure générale de la masse zonée et concrétionnée parallèlement aux sallebandes, démontrent suffisamment cette origine. Tout porte donc à croire que ces gîtes ne sont autre chose que de vastes canaux de circulation plus ou moins obstrués, parcourus autrefois par des eaux incrustantes.

Parmi les substances minérales les plus abondantes dans les gîtes de cette nature, se trouvent cependant certains carbonates et quelques sulfures dont cette hypothèse n'explique pas, jusqu'ici, suffisamment la formation, parce qu'on ne les a pas encore reproduits par voie humide; quoique plusieurs de ces composés puissent d'ailleurs naturellement prendre place à côté des produits les mieux définis des laboratoires, et puissent même combler les lacunes que ceux-ci laissent encore dans différentes séries naturelles.

Il s'agissait donc de déterminer les conditions spéciales qui ont modifié, dans ces canaux souterrains, les réactions chimiques ordinaires, et il était d'autant plus rationnel d'essayer tout d'abord l'influence d'une haute température combinée avec une forte pression, que, d'une part, on forme facilement, à la température ordinaire, des composés analogues à l'état d'hydrates, et que, d'un autre côté, il est démontré que la chaleur favorise les déshydratations même au sein des liquides.

Formation artificielle des carbonates.

J'ai disposé l'expérience de deux manières différentes: la première consiste à produire dans des vases hermétiquement clos, à une température élevée, la double décomposition d'une dissolution d'un sel soluble et d'un carbonate

neutre soluble ou insoluble. (Carbonate de soude ou carbonate de chaux.)

Les substances qui doivent se décomposer mutuellement sont mises en présence dans des tubes en verre scellés à la lampe après y avoir fait le vide, et, quand elles sont de nature à réagir immédiatement l'une sur l'autre, on les place dans des tubes séparés; un retournement les mélange ensuite en temps opportun. On peut aussi enfermer l'une des dissolutions avec une bulle d'air dans une ampoule mince : la dilatation de cet air brise l'ampoule quand la chaleur devient assez forte.

Des tubes de verre épais et suffisamment étroits supportent des pressions considérables; on peut les rendre capables de résister à des efforts énormes, en les plaçant dans un canon de fusil hermétiquement clos, et lui-même presque rempli d'eau. La tension de la vapeur de dehors en dedans et de dedans en dehors s'équilibre alors sur les deux parois des tubes en verre.

Il est difficile néanmoins de fermer le canon de fusil de manière à éviter toute fuite, et quand on chauffe longtemps, cette seconde enveloppe se vide et devient inutile. On doit choisir des tubes en verre vert; les tubes de verre tendre sont fortement attaqués par l'eau suréchauffée.

L'autre méthode consiste à précipiter un sel soluble par un bicarbonate alcalin dans une eau sursaturée d'acide carbonique qui se dégage lentement à une haute température. Cette opération imite évidemment la précipitation lente des carbonates dissous dans un excès d'acide carbonique.

On place dans une épaisse bouteille de grès, presque pleine d'une dissolution de bicarbonate sursaturée d'acide, une ampoule de verre qui renferme le sel soluble; on ferme ensuite la bouteille avec un bouchon de liége, de plâtre ou de terre cuite, difficilement perméable au gaz, mais qui cependant le laisse fuir sous une pression forte et prolongée.

On brise l'ampoule, au moment convenable, par l'agitation, ou au moyen d'une tige qui traverse le bouchon.

Je déposais les tubes couchés ou debout, et les bouteilles debout sur le dôme des fours à gaz de l'usine d'Ivry. En les couvrant de poussier de charbon et en choisissant l'emplacement, je pouvais obtenir des températures à peu près constantes, depuis 100 degrés jusqu'au rouge; un thermomètre, plongé dans le poussier de charbon, servait à évaluer la température d'une manière qui n'était pas bien rigoureuse, celle-ci n'étant pas d'ailleurs tout à fait invariable.

Il importe de se mettre en garde contre les explosions, qui sont fréquentes et d'une grande violence, malgré la petite quantité de liquide.

Carbonate de magnésie ($\dot{Ma}\ddot{C}$).

M. Marignac a produit ce sel en faisant réagir du chlorure de magnésium sur du carbonate de chaux; je l'ai obtenu par double décomposition du carbonate neutre de soude et du sulfate de magnésie vers 160 degrés, et en dégageant à 150 degrés environ l'excès d'acide d'une dissolution de carbonate de magnésie dans l'acide carbonique.

Le carbonate de magnésie est un sable blanc cristallin, à peine attaquable par les acides affaiblis, composé de rhomboèdres transparents reconnaissables au microscope.

Une dissolution de magnésie dans l'acide carbonique, mélangée de chlorure de calcium, ne se trouble pas immédiatement. Si on laisse l'acide se dissiper librement à la température ordinaire, ou si on la chauffe dans un vase imparfaitement clos à différentes températures, on obtient des produits divers.

A 100 degrés et au-dessous, lorsque la quantité de chlorure est plus qu'équivalente à la quantité de magnésie en dissolution, on n'obtient que du carbonate de chaux sans trace de magnésie.

A 150 degrés, avec une quantité de chlorure de calcium, soit plus, soit moins qu'équivalente à la magnésie contenue dans la dissolution, le précipité est du carbonate de magnésie renfermant à peine quelques traces de chaux.

La dolomie en proportions atomiques (si elle existe comme espèce minérale définie), correspondrait peut-être à une température intermédiaire; je n'avais pas de moyens assez faciles de régler la chaleur pour résoudre cette question intéressante.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Composition calculée.
Magnésie...	0,48	0,476	0,48	0,421	0,482	0,484
Chaux....	»	»	»	0,070	»	»
Ac. carbon. (par différ.).	0,52	0,524	0,52	0,509	0,518	0,516
	1,00	1,000	1,00	1,000	1,000	1,000

I et II. Produits de la double décomposition à 160 et 175 degrés du carbonate de soude et du sulfate de magnésie.

III. Produit du dégagement vers 155 degrés de l'excès d'acide carbonique qui dissolvait le carbonate de magnésie.

IV et V. Produits du dégagement vers 150 degrés de l'excès d'acide carbonique qui servait de dissolvant au carbonate de magnésie, en présence d'une quantité de chlorure de calcium plus qu'équivalente et moins qu'équivalente à la magnésie dissoute.

Carbonate de fer ($\dot{Fe}\ddot{C}$).

Le carbonate de fer s'obtient à l'état de sable cristallin d'un blanc grisâtre, à peu près inaltérable à l'air sec, et prenant très-lentement, même à l'air humide, une faible couleur blonde. Ce sable est composé de rhomboèdres transparents, quelquefois très-distincts sous le microscope; il a toutes les propriétés du fer spathique.

Il est d'autant plus blanc et plus inaltérable qu'on l'a

préparé avec un sel de fer plus complétement exempt de suroxydation. Sa teinte grise paraît, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant moins foncée et son altérabilité spontanée d'autant moindre, qu'il s'est formé à des températures plus élevées et plus longtemps soutenues. Peut-être doit-on attribuer à quelques circonstances de ce genre les différences que présentent à cet égard les fers spathiques naturels, différences que n'explique pas toujours suffisamment leur composition variable.

On a dosé dans les analyses suivantes, tantôt l'acide carbonique, tantôt l'oxyde de fer par différence.

1°. Le résidu de la calcination, peroxydé par quelques gouttes d'acide azotique, calciné de nouveau, était ramené au minimum par le calcul.

2°. Le carbonate, calciné avec l'oxyde de cuivre, abandonnait son acide, qui était recueilli et pesé comme dans une analyse organique. Ce dernier procédé a servi également à l'analyse des carbonates de manganèse, de cobalt et de nickel.

	I.	II.	III.	IV.	V.	Composition calculée.
Protoxyd. de fer.....	0,515	0,62	*0,62	*0,619	*0,623	0,621
Chaux.....	0,095	»	»	»	»	»
Ac. carbon..	*0,393	*0,38	0,38	0,381	0,377	0,379
	1,000	1,00	1,00	1,000	1,000	1,000

Les nombres marqués d'un astérisque sont obtenus par différence.

I et II. Produits de la réaction du carbonate de chaux sur le protochlorure de fer, à des températures de 135 et 180 degrés, soutenues douze et dix-huit heures.

III. Produit de la double décomposition, au-dessus de 200 degrés, du sulfate de fer par le bicarbonate de soude.

IV. Produit de la double décomposition, vers 150 degrés, du protochlorure de fer et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

V. Produit de la double décomposition, à 130 degrés, du sulfate de fer et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

Carbonate de manganèse ($\dot{Mn}\ddot{C}$).

Ce carbonate, inaltérable à 100 degrés, mais facilement soluble dans les acides, se présente, quand on l'obtient par le premier procédé, comme une poudre d'un blanc à peine rosé, excessivement fine, dans laquelle on ne distingue des grains cristallins qu'avec un très-fort grossissement. Le second procédé de préparation donne un produit plus cristallin. Le microscope y montre des grains transparents souvent groupés en étoiles, agissant sur la lumière polarisée, mais dont il n'est pas très-facile de reconnaître la forme.

	I.	II.	III.	Composition calculée.
Protoxyde de manganèse..	0,612	*0,615	*0,609	0,618
Acide carbonique........	*0,388	0,385	0,391	0,382
	1,000	1,000	1,000	1,000

Les nombres marqués d'un astérisque sont obtenus par différence.

I. Produit de la double décomposition du chlorure de manganèse et du carbonate de chaux vers 150 degrés de température soutenue dix-huit heures.

II. Produit de la double décomposition, vers 160 degrés, du chlorure de manganèse et du carbonate de soude.

III. Produit de la double décomposition, vers 150 degrés, du chlorure de manganèse et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

Carbonate de cobalt ($\dot{Co}\ddot{C}$).

Sable cristallin, d'un rose clair, composé de rhomboèdres reconnaissables au microscope et transparents; in-

attaquable à froid par les acides chlorhydrique et azotique même concentrés.

	I.	II.	Composition calculée
Protoxyde de cobalt (par differ..	0,627	0,633	0,63
Acide carbonique.............	0,373	0,367	0,37
	1,000	1,000	1,00

I. Produit de la double décomposition du chlorure de cobalt et du carbonate de chaux à la température de 150 degrés soutenue dix-huit heures.

II. Produit de la double décomposition, à 140 degrés, du chlorure de cobalt et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

On n'a pas encore rencontré dans la nature le carbonate de cobalt à l'état de pureté, mais il entre pour 0,13 dans une chaux carbonatée cobaltifère de Pzibram en Bohême.

Carbonate de nickel ($\dot{N}i\ddot{C}$).

Sable cristallin, d'un blanc verdâtre, composé de rhomboèdres transparents reconnaissables au microscope; inattaquable à froid par les acides chlorhydrique et azotique même concentrés.

	I.	II.	Composition calculée.
Protoxyde de nickel (par differ.).	0,63	0,626	0,631
Acide carbonique..............	0,37	0,362	0,369
	1,00	1,000	1,000

I. Produit de la double décomposition du chlorure de nickel et du carbonate de chaux à la température de 150 degrés soutenue dix-huit heures.

II. Produit de la double décomposition, à 140 degrés, du chlorure de nickel et d'une dissolution de bicarbonate de soude sursaturée d'acide.

Le carbonate neutre de nickel ne paraît avoir encore été trouvé dans la nature, ni pur ni à l'état de mélange; il n'est pas douteux qu'on l'y rencontre un jour.

Carbonate de zinc ($Zn\dot{}\ddot{C}$).

Ce carbonate, inaltérable à une chaleur modérée, mais facilement soluble dans les acides, se présente, quand on l'obtient par le premier procédé, en poudre blanche extrêmement fine, dans laquelle on ne distingue de grains cristallins qu'avec un très-fort grossissement. Le second procédé de préparation donne un produit plus cristallin; le microscope y montre des grains transparents, souvent groupés irrégulièrement, et agissant sur la lumière polarisée, mais dont il n'est pas facile de reconnaître la forme.

	I.	II	III.	Composition calculée.
Oxyde de zinc..........	0,639	0,636	0,635	0,648
Ac. carbon. (par différ.).	0,361	0,364	0,365	0,352
	1,000	1,000	1,000	1,000

Les produits I, II, III ont été préparés dans les mêmes circonstances que les produits correspondants du manganèse.

Le carbonate neutre de cuivre (mysorine) et l'hydrocarbonate bleu, paraissent exiger des conditions de température que je n'ai pas encore su réaliser. Je n'ai obtenu régulièrement que le carbonate vert, dont la composition correspond à celle de la malachite.

Formation artificielle de quelques sulfures.

Un grand nombre de sulfures métalliques se préparent facilement par voie humide dans les laboratoires; il sera seulement question ici de ceux qu'on n'a pas encore produits de cette manière. Je les ai obtenus par double décomposition, à une haute température, d'un sel soluble métallique, et d'un sulfure alcalin plus ou moins sulfuré.

Quand la double décomposition précipite du soufre en excès, celui-ci se fond en globules et se sépare.

J'enfermais le sulfure alcalin dans un tube vide d'air avec

une ampoule contenant le sel métallique et une bulle d'air pour la rompre.

Bisulfure de fer (FeS^2).

Poussière noire, amorphe, s'appliquant quelquefois en enduit métalloïde jaune sur les parois du tube de verre; à peine altérable à l'air quand elle est mouillée, inaltérable lorsqu'elle est sèche; combustible, inattaquable par l'acide chlorhydrique. Du bisulfure de fer préparé ainsi, et exposé à l'air depuis plus d'une année, ne s'est pas sulfaté, malgré son état de division extrême. Il est donc très-probable que ce produit correspond à la pyrite jaune. Le bisulfure de fer formé, à la température ordinaire, par la réaction lente des sulfures sur les matières organiques en décomposition, s'effleurit au contraire assez rapidement, et paraît être une pyrite blanche.

	I.	II.	Composition calculée.
Fer............	0,454	0,458	0,467
Soufre............	0,541	0,545	0,533
	0,995	1,003	1,000

I. Produit de la double décomposition, à 165 degrés, du sulfate de fer et du persulfure de potassium.

II. Produit de la double décomposition, à 180 degrés, du protochlorure de fer et du persulfure de potassium.

Sulfures de manganèse.

Protosulfure (MnS). — Poussière noire, amorphe, s'appliquant quelquefois comme un enduit d'un gris d'acier sur les parois du verre, un peu altérable à l'air humide, paraît inaltérable à l'air sec. On prépare ce sulfure avec un protosulfure alcalin. Si ce dernier contient un excès de soufre, le produit est souillé de bisulfure de manganèse; s'il contenait un excès d'alcali, le produit serait souillé d'oxyde. Un protosulfure alcalin mélangé de carbonate don-

nerait un sulfure de manganèse mélangé lui-même de carbonate, comme le sulfure naturel.

		Composition calculée.
Manganèse	0,625	0,633
Soufre (par différence)..	0,375	0,367
	1,000	1,000

Le produit avait été obtenu à 185 degrés.

Bisulfure (MnS^2).

Poussière rouge-brique, amorphe, s'appliquant quelquefois comme un enduit transparent rouge sur les parois des tubes; à peine altérable à l'air lorsqu'il est mouillé, inaltérable quand il est sec. Ce composé correspond à la hauérite; il s'obtient comme le précédent, mais avec un persulfure alcalin.

	I.	II.	Composition calculée.
Manganèse	0,462	0,460	0,468
Soufre.............	0,533	0,535	0,532
	0,995	0,995	1,000

I. Produit obtenu à 160 degrés.

II. Produit obtenu à 180 degrés.

Sulfure de cobalt (Co^3S^4).

Poussière amorphe, d'un gris noir, inaltérable à l'air sec.

		Composition calculée.
Cabalt (par différence)...	0,573	0,58
Soufre................	0,427	0,42
	1,000	1,00

Produit à 160 degrés avec le chlorure de cobalt et le persulfure de potassium, ce composé paraît identique au sulfure naturel.

Sulfures de nickel.

Protosulfure (NiS). — Poussière amorphe, d'un gris noir, inaltérable à l'air sec; s'applique sur les parois des tubes comme un enduit jaune métalloïde.

		Composition calculée.
Nickel (par différence)....	0,637	0,649
Soufre................	0,360	0,351
	1,000	1,000

Produit obtenu à 160 degrés avec le chlorure de nickel et un protosulfure de potassium.

Sulfure (Ni^3S^4).

Mêmes caractères; forme également sur le verre un enduit jaunâtre métalloïde.

		Composition calculée.
Nickel (par différence)...	0,583	0,581
Soufre................	0,417	0,419
	1,000	1,000

Produit obtenu à 160 degrés avec le chlorure de nickel et le persulfure de potassium.

Ce sulfure, comme celui de cobalt, paraît correspondre à la pyrite magnétique.

Sulfure de zinc (ZnS).

Poussière blanche, amorphe, inaltérable à l'air sec. Ce sulfure a la composition de la blende, quel que soit l'état de saturation du sulfure alcalin.

		Composition calculée.
Zinc..............	0,662	0,670
Soufre..............	0,643	0,330
	1,005	1,000

Produit préparé à 175 degrés.

Tous les sulfures préparés ainsi par double décomposition brusque sont à peu près amorphes; ils ne prennent la couleur et l'état métalloïde qu'en s'appliquant sur le verre. On les trouve cependant cristallisés dans la nature; il faut donc qu'ils se soient formés lentement, ou qu'ils aient subi l'action d'un dissolvant.

L'acide sulfhydrique parait être, dans certaines conditions de température et de pression, un dissolvant des sulfures métalliques. Je suis, en effet, parvenu à en dissoudre quelques-uns au moyen de ce gaz; mais l'expérience présente quelques difficultés, et l'on ne peut opérer que sur de très-petites quantités de matières.

L'acide sulfhydrique, en effet, est peu soluble dans l'eau et, en outre, n'a par lui-même qu'un pouvoir dissolvant très-faible. Cette faculté paraît, il est vrai, s'accroître avec la température; mais il faut alors une grande augmentation de pression pour retenir le gaz uni au liquide.

Dans un tube de verre épais et étroit, presque plein d'eau bouillie, j'introduisais quelques parcelles du sulfure métallique et du bisulfure d'hydrogène; le tube vidé d'air était ensuite scellé à la lampe. La décomposition du bisulfure d'hydrogène donnait bientôt une dissolution plus ou moins chargée d'acide sulfhydrique, en même temps qu'un dépôt de soufre, qui d'ailleurs n'avait aucun inconvénient. Le tube était exposé à la chaleur, et le sulfure dissous, au moins partiellement, se retrouvait avec un aspect cristallin.

La chaleur paraît dégager l'acide sulfhydrique avec force de sa dissolution, car on est exposé à de violentes explosions. Ce gaz différerait de l'acide carbonique, et parce qu'il dissout moins facilement les sulfures que ce dernier les carbonates, et parce qu'il est moins soluble dans l'eau quand la température s'élève; de sorte qu'à chaleur égale, ses dissolutions auraient des tensions plus fortes.

Cette différence expliquerait assez bien la concentration des sulfures en profondeur dans tous les gîtes métallifères,

et l'accumulation des carbonates vers leur partie supérieure, puisque la faculté dissolvante des eaux chaudes saturées des deux gaz diminuant inégalement à mesure que ceux-ci se dégageraient inégalement sous une pression hydrostatique décroissante, les matières dissoutes devraient se précipiter successivement, les sulfures avant les carbonates.

J'ajouterai aux expériences précédentes quelques résultats qui n'ont pas d'application immédiate à la formation des filons concrétionnés, mais qui ne sont peut-être pas sans intérêt pour la géologie.

L'oxyde de fer anhydre amorphe très-divisé est répandu dans un grand nombre de formations géologiques, et ses gisements présentent un double caractère.

Tantôt il imprègne tout un ensemble de roches de formation mécanique, évidemment stratifiées, et qui n'ont éprouvé aucun dérangement important postérieur à leur dépôt; de sorte qu'il est impossible de se refuser à regarder l'oxyde de fer comme précipité à l'état anhydre au sein des eaux qui tenaient en suspension les matières vaseuses ou arénacées. Tantôt la présence de l'oxyde anhydre est locale et en rapport évident de voisinage et d'origine avec certaines masses minérales éruptives.

Dans ces deux gisements essentiellement différents, l'oxyde de fer accompagne fréquemment des dolomies, du sel gemme, des anhydrites, des gypses; et quoique ces matières s'y montrent avec des manières d'être assez dissemblables, l'étroite connexité d'allure et de gisement qu'elles ont toujours entre elles, leur association qui persiste, même dans des conditions générales de formation absolument opposées, prouvent qu'une concomitance d'effets aussi constante ne saurait être fortuite, et ne permettent pas d'y voir autre chose que des produits divers d'une même opération naturelle. Il faut donc en conclure que les mêmes phénomènes ou au moins des phénomènes analogues se sont passés au sein des masses liquides qui déposaient certaines roches

stratifiées, et ont accompagné l'apparition de certaines roches éruptives.

On sait déjà, par la belle expérience de M. Haidinger, que la dolomie et l'anhydrite peuvent être un double produit épigénique de la réaction par voie humide du sulfate de magnésie sur le carbonate de chaux; il résulte des expériences précédentes que des calcaires magnésiens et même du carbonate de magnésie pur se déposeront dans certains cas au fond des eaux suréchauffées; peut-être aura-t-on fait encore un pas vers la solution du problème si l'on montre que la déshydratation du sesquioxyde de fer s'opère dans les mêmes conditions, et ne suppose pas nécessairement des réactions comparables à celles de la voie sèche.

J'ai décomposé une dissolution de perchlorure de fer par du carbonate de chaux ou du carbonate de soude à la température d'au moins 200 degrés soutenue pendant quarante-huit heures, et j'ai obtenu un précipité d'oxyde de fer anhydre, rouge, très-divisé, et peu soluble dans l'acide azotique. J'ai répété cette expérience avec les mêmes résultats à des températures comprises entre 160 et 180 degrés, soutenues pendant huit jours; enfin j'ai déshydraté, dans les mêmes conditions, l'hydrate de peroxyde en suspension dans une dissolution saturée de sel marin ou de chlorure de calcium, et dans l'eau pure. Rien n'indique d'ailleurs que ces températures fussent les plus basses auxquelles on pouvait obtenir les mêmes effets.

Si l'on remarque maintenant que le sulfate de chaux se précipite anhydre dans un liquide suréchauffé, et que la solubilité du carbonate de soude, supérieure à celle du chlorure de sodium, croît bien plus rapidement avec la chaleur; on pourra s'appuyer sur les réactions qu'on vient d'étudier isolément, et qui sont relativement simples, pour arriver à concevoir les phénomènes complexes qui ont donné naissance à l'association multiple de matières minérales dont on a parlé ci-dessus.

On pourra en effet s'expliquer ces phénomènes, sinon dans leurs détails, au moins dans leur ensemble, par diverses combinaisons qui satisferaient également aux données générales du problème; il suffirait, par exemple, que des eaux chargées de chlorures de calcium, de magnésium et de fer vinssent se mêler, sous certaines conditions de température, et, par conséquent, de pression, à des eaux saturées de carbonate et contenant plus ou moins de sulfate de soude, pour donner lieu en même temps à des dépôts de calcaires magnésiens, d'anhydrites, de fer oxydé rouge et de sel gemme.

MÉMOIRE

Sur le phénomène des interférences entre deux rayons de lumière dans le cas de grandes différences de marche, et sur la polarisation chromatique produite par les lames épaisses cristallisées;

Par MM. H. FIZEAU et L. FOUCAULT.

(Présenté à l'Académie des Sciences le 9 mars 1846.)

SECONDE PARTIE (1).

Au lieu de considérer les interférences qui se produisent lorsqu'on ramène, dans un même plan de polarisation, les deux rayons ordinaire et extraordinaire résultant de la transmission, à travers une lame biréfringente, d'un rayon primitivement polarisé, on peut considérer l'état même de polarisation du rayon après son passage à travers la lame, alors qu'il est constitué par la superposition des faisceaux ordinaire et extraordinaire. Les états de polarisation que prennent, dans cette circonstance, les divers rayons simples, produisent les phénomènes variés de la polarisation chro-

(1) La première partie de ce travail a paru dans le cahier de juin 1849.

matique; phénomènes que la théorie définit de la manière la plus précise, mais qui ne se présentent généralement à l'observation que d'une manière très-complexe par suite de la non-homogénéité de la lumière. Étudiés par la méthode décrite dans la première partie de ce travail, ces phénomènes, si compliqués, prennent un caractère de simplicité remarquable, qui permet de soumettre à l'observation les conséquences variées de la théorie.

Supposons donc placés sur le trajet d'un faisceau lumineux, d'abord un prisme de Nichol, puis une lame biréfringente dont l'axe soit convenablement incliné, puis un écran percé d'une fente, enfin le système réfringent destiné à former le spectre; le prisme qui réfracte la lumière dans ce dernier système ayant une certaine action polarisante qui compliquerait les phénomènes, on place près de la fente une petite glace à faces parallèles, et inclinée de telle manière qu'elle exerce une action polarisante contraire à celle du prisme. En l'inclinant plus ou moins, on arrive à produire une compensation exacte; de sorte que la lumière qui, après avoir traversé la lame cristalline, sort de la fente, puis est transformée en un spectre par la réfraction, ne subit, en dernier résultat, aucune action polarisante accidentelle.

De même donc que les interférences subies par les divers rayons simples, dans le lieu de l'espace occupé par la fente, se manifestaient précédemment dans le spectre, de même ici l'état de polarisation que possèdent les divers rayons simples au moment où ils traversent la fente se conservera dans le spectre qu'ils formeront, après avoir été séparés par la réfraction.

On produit ainsi des spectres polarisés chromatiquement de la manière la plus curieuse, et qui jouissent, en général, des propriétés suivantes : observés immédiatement à l'œil nu, ou au moyen d'un oculaire, ces spectres ne diffèrent pas du spectre ordinaire, et les raies de Fraunhofer s'y dis-

tinguent avec la même netteté. Si l'on place au devant de l'œil un analyseur, on reconnaît que les divers rayons simples sont dans des états de polarisation divers, et que le même état de polarisation se reproduit périodiquement dans la longueur du spectre un nombre de fois d'autant plus grand pour une même lame cristalline que son épaisseur est plus grande.

La reproduction périodique du même état de polarisation dans la longueur du spectre suit les mêmes lois que la reproduction périodique des bandes d'interférence que nous avons vues se manifester dans le spectre, lorsque les rayons ordinaire et extraordinaire étaient ramenés dans un plan commun de polarisation.

C'est qu'en effet la théorie montre que ces deux ordres de phénomènes sont intimement liés l'un à l'autre, et qu'ils dépendent tous deux de la même cause; c'est-à-dire de l'état d'accord ou de désaccord dans lequel se trouvent les rayons ordinaire et extraordinaire de chaque couleur simple, par suite de leur inégale vitesse dans la lame cristallisée.

Nous allons décrire les plus intéressants de ces spectres polarisés chromatiquement, et rapporter les observations que nous avons faites pour constater les états variés de polarisation des divers rayons simples.

Cas où la section principale de la lame cristallisée est à 45 degrés du plan primitif de polarisation.

Soient OP, *fig.* 1, *Pl. II*, le plan primitif de polarisation, et OS le plan de la section principale de la lame que nous supposerons douée de la double réfraction attractive. Comme on le voit, nous supposons le plan de la section principale situé à droite du plan primitif. Soit AH le spectre produit avec la lumière qui a traversé la lame cristallisée. La réfraction qui lui donne naissance est supposée produite dans un plan perpendiculaire au plan primitif de polarisation. La direction de ce plan primitif considéré dans le spectre et

pour les divers rayons simples, sera donc donnée par la direction même des lignes fixes.

Si l'on analyse ce spectre en plaçant devant l'œil un prisme de Nichol, dont on fait varier la position, on reconnait d'abord que certains rayons simples sont complétement polarisés, les uns dans le plan primitif de polarisation, les autres dans un plan rectangulaire. La *fig.* K représente, pour une certaine épaisseur de la lame, la position de ces rayons et la direction de leur polarisation.

Les points intermédiaires ne sont pas complétement polarisés, mais présentent, les uns l'apparence d'une polarisation partielle, les autres celle d'une dépolarisation complète.

Le phénomène étant périodique dans la longueur du spectre, il suffit d'examiner les propriétés des rayons compris entre deux points qui se trouvent polarisés de la même manière.

Soient *l*, *t*, *fig.* 1, la portion du spectre considérée; en l'analysant avec un prisme de Nichol, tourné dans les différents azimuts, on lui reconnaît une constitution qui peut être figurée par les lignes rectangulaires tracées en L, *fig.* 3, dont les longueurs indiquent les intensités lumineuses des différents rayons dans deux positions de la section principale du prisme analyseur, l'une parallèle, l'autre perpendiculaire au plan primitif.

En *l* et *t* la polarisation est complète, et son plan correspond au plan primitif; en *m* et *s*, on trouve que la lumière est polarisée partiellement dans le plan primitif; en *n* et *r*, on ne trouve aucune trace de polarisation; suivant deux directions rectangulaires quelconques, le prisme transmet la même quantité de lumière; en *o* et *q*, la lumière est de nouveau polarisée partiellement, mais dans un plan perpendiculaire au plan primitif; enfin en *p*, la polarisation est de nouveau complète, mais son plan est perpendiculaire au plan primitif.

Pour les rayons intermédiaires à ceux que nous venons de considérer, on trouve des états de polarisation intermédiaires formant des transitions insensibles entre les différents états que nous venons de décrire.

Cet examen, fait au moyen du prisme de Nichol, fixe, d'une manière certaine, la nature de la polarisation des rayons situés en l, p et t; c'est la polarisation ordinaire, celle que Fresnel a appelée *rectiligne*. Mais il n'en est pas de même à l'égard des autres points, qui tantôt présentent les apparences de la lumière partiellement polarisée, tantôt celles de la lumière naturelle. En effet, Fresnel a fait connaître deux états particuliers de la lumière, qu'il a désignés sous les noms de polarisation *elliptique* et de polarisation *circulaire*, et les propriétés que possède la lumière dans l'un et l'autre de ces états sont telles, que les analyseurs ordinaires au moyen desquels on étudie la polarisation rectiligne ne peuvent suffire à les constater.

De la lumière polarisée elliptiquement, par exemple, étant analysée par le moyen d'un prisme de Nichol, présentera toutes les apparences de la lumière partiellement polarisée, et de la lumière polarisée circulairement étant analysée par le même moyen, se confondra complétement avec de la lumière naturelle.

Les apparences de polarisation partielle ou nulle, observées au moyen d'un analyseur ordinaire, ne déterminent donc pas l'état de polarisation d'un rayon, il faut rechercher de plus s'il possède les caractères de la polarisation elliptique ou circulaire.

Ces caractères sont les suivants:

Un rayon polarisé elliptiquement étant transmis à travers le parallélipipède de Fresnel, dans lequel il subit, comme on le sait, deux réflexions totales sous l'angle 54°,30, et dans le même plan, il y a toujours deux positions rectangulaires du plan de réflexion pour lesquelles le rayon sortira polarisé rectilignement, et il n'y en a que deux.

Un rayon polarisé circulairement étant transmis à travers le même parallélipipède, en sortira toujours polarisé rectilignement, quel que soit l'azimut du plan de réflexion.

Ces caractères sont propres à ces deux états de polarisation, qu'ils permettent, par conséquent, de connaître d'une manière certaine.

Pour soumettre à ce mode d'analyse les rayons qui nous occupent, il faut placer le parallélipipède devant le prisme de Nichol, dont nous avons fait usage précédemment, et faire mouvoir dans les différents azimuts tantôt le premier, tantôt le second de ces appareils. On trouve ainsi :

1°. Qu'en *n* et *r* la lumière a les caractères de la polarisation circulaire; car, pour l'un et l'autre de ces points, quelle que soit la position du parallélipipède, la lumière qui l'a traversé est polarisée rectilignement;

2°. Qu'en *m*, *o*, *q*, *s*, la lumière a les caractères de la polarisation elliptique; car, pour chacun de ces points, il y a deux positions rectangulaires du parallélipipède pour lesquelles la polarisation devient rectiligne, et il n'y en a que deux : on observe de plus que ces deux positions sont les mêmes pour ces différents points, et telles, que dans l'une le plan suivant lequel la réflexion se fait dans le parallélipipède coïncide avec le plan primitif de polarisation, et que dans l'autre il lui est perpendiculaire;

3°. Que tous les points compris entre *l*, *m*, *n*, *o*, *p*, *q*, *r*, *s* et *t* possèdent également la polarisation elliptique, et avec la même particularité que les précédents; c'est-à-dire qu'ils se polarisent tous rectilignement lorsque le plan de réflexion du parallélipipède est parallèle ou perpendiculaire au plan primitif.

Il résulte de là que, dans ces deux positions particulières du parallélipipède, *tous les rayons, sans exception, seront polarisés rectilignement;* car, d'une part, la polarisation circulaire trouvée pour les points *n* et *r* devient rectiligne dans une position quelconque du parallélipipède, et, d'autre

part, la polarisation rectiligne trouvée par les rayons *l*, *p* et *t* ne sera pas altérée, puisque, pour chacune des deux positions dont il s'agit, les plans de polarisation de ces rayons seront parallèles ou perpendiculaires au plan de réflexion dans le parallélipipède.

Les *fig.* M et N indiquent les azimuts des plans de polarisation des divers rayons pour ces deux positions du parallélipipède ; les azimuts étant intermédiaires pour les rayons intermédiaires à ceux qui sont représentés. *a* étant une coupe du parallélipipède, la ligne *aa'* indique la direction du plan de réflexion.

On voit, par ces figures :

1°. Que, dans l'intervalle compris entre *l* et *t*, la polarisation rectiligne produite par le parallélipipède dans les deux positions indiquées, a lieu dans des plans différents pour les différents rayons, et qu'il n'y a pas deux rayons qui soient polarisés dans le même azimut ;

2°. Que pour les points *n* et *r*, auxquels nous avons trouvé la polarisation circulaire, le plan de polarisation se trouve également incliné sur le plan primitif, pour l'un vers la droite et pour l'autre vers la gauche ; cette symétrie s'observe aussi à l'égard des points *m* et *s*, *o* et *q*, et est même générale dans tout l'intervalle *l*, *t*, à l'égard des points situés à des distances sensiblement égales du point *p* ;

3°. Que la *fig.* N jouit de la même symétrie par rapport à M.

Les propriétés variées et singulières des différents rayons compris entre *l* et *t*, s'accordent de la manière la plus complète avec la constitution que la théorie des ondulations leur assigne. Cette constitution théorique, qui se déduit des principes posés par Fresnel pour la composition des mouvements vibratoires, est représentée en P. Les lignes tracées représentent la nature du mouvement lumineux, tantôt rectiligne, tantôt elliptique ou circulaire de droite à gauche, tantôt elliptique ou circulaire de gauche à droite. La théorie assigne à ces divers états de la lumière des pro-

priétés précisément identiques avec celles que nous avons constatées précédemment.

Dans ce qui précède, nous avons supposé la section principale de la lame cristallisée placée à 45 degrés à droite du plan primitif, mais nous avons également examiné le cas où la section principale est à 45 degrés à gauche de ce même plan. Pour représenter ce cas, il suffit, dans la *fig.* P, d'intervertir le sens des mouvements indiqués par la direction des flèches; le même changement représentera ce qui arrive lorsqu'à une lame douée de la double réfraction attractive, on substitue une autre lame douée de la double réfraction répulsive. L'observation confirme encore exactement ces indications théoriques.

En isolant dans le spectre l'intervalle *l*, *t* pour examiner avec détail les états de polarisation des différents rayons simples qui le composent, nous avons admis, d'après les indications fournies par le prisme de Nichol, que les états divers de polarisation se renouvelaient périodiquement dans toute la longueur du spectre; et, en effet, toutes les propriétés que nous avons trouvées pour l'un de ces intervalles se retrouvent identiquement les mêmes pour un autre intervalle quelconque compris entre deux points du spectre qui ont conservé la polarisation primitive. Cette périodicité est encore une conséquence immédiate de la théorie.

Pour l'épaisseur particulière de la lame indiquée plus haut, le nombre des périodes ou des retours à un même état de polarisation est peu considérable; mais l'épaisseur de la lame venant à croître, ce nombre croît aussi, et peut devenir aussi considérable que celui des bandes d'interférences obtenues avec les lames cristallisées et décrites dans la première partie. Au reste, quelque nombreuses que soient ces périodes, et, par conséquent, quelque resserré que soit l'intervalle que chacune d'elles occupe dans le spectre, chacun de ces intervalles présente toujours la même série d'états variés de polarisation. Avec la plaque de cristal de

roche, parallèle à l'axe dont nous avons déjà fait usage, le nombre des retours périodiques au même état de polarisation est, pour le spectre entier, d'environ six cents.

On a donc alors un spectre dans lequel mille deux cents rayons simples sont polarisés rectilignement et alternativement dans le plan primitif et dans un plan rectangulaire, un même nombre de rayons présente la polarisation circulaire, et alternativement de droite à gauche et de gauche à droite, le reste enfin est polarisé elliptiquement de la manière la plus variée. Si l'on resserre, par la pensée, un tel spectre dans le sens de sa longueur, de manière à concevoir un rayon de lumière blanche formé par la superposition de tous les rayons colorés, on aura reconstitué la lumière blanche dans toute la complexité mécanique que lui avait imprimée son passage à travers le corps biréfringent.

Cas où la section principale de la lame cristallisée fait, avec le plan primitif, un angle différent de 0, 45 *et* 90 *degrés.*

Sans entrer dans les détails que nous avons donnés précédemment pour le cas où l'angle était de 45 degrés, nous allons indiquer les principaux résultats que nous avons obtenus dans cette seconde circonstance.

Soient OP, *fig.* 2, le plan primitif de polarisation, et OT celui de la section principale; nous supposons que la lame est la même que précédemment; et soit i l'angle compris entre ces deux plans.

En analysant avec le prisme de Nichol le spectre produit dans cette circonstance, on reconnaît qu'il est constitué comme l'indique la *fig.* K', c'est-à-dire qu'il présente la polarisation rectiligne aux mêmes points que dans le cas précédent; mais les plans de polarisation, au lieu d'être alternativement parallèles ou perpendiculaires au plan primitif, sont alternativement parallèles à ce plan, ou inclinés sur lui d'un angle $2i$.

En employant le parallélipipède pour étudier les rayons intermédiaires, on reconnaît qu'aucun d'entre eux ne possède la polarisation circulaire, mais que tous, sans exception, possèdent la polarisation elliptique. Pour chacun d'eux, en effet, il y a deux positions rectangulaires du parallélipipède qui produisent la polarisation rectiligne, et il n'y en a que deux.

On remarque, de plus, que ces positions sont différentes pour les différents rayons, de sorte qu'on ne peut pas polariser rectilignement tous les rayons à la fois, comme cela était possible dans le cas précédent. Ces résultats répondent, aussi bien que les précédents, aux déductions de la théorie.

Cas d'une lame de cristal de roche taillée perpendiculairement à l'axe.

Dans ce cas on reconnaît immédiatement, à l'aide du prisme de Nichol, que tous les rayons simples qui composent le spectre sont polarisés rectilignement et dans des plans diversement inclinés sur le plan primitif. Si l'on considère l'intervalle compris entre deux points pour lesquels la polarisation a lieu dans le plan primitif, on trouve que les divers plans sout inclinés comme le représente la *fig.* M si la lame est tirée d'un cristal tournant à gauche, et la *fig.* N si c'est d'un cristal tournant à droite (1). Cette cónstitution est parfaitement en harmonie avec ce que l'on sait sur la polarisation chromatique produite par le cristal de roche dans la direction de son axe.

Polarisation chromatique modifiée par le parallélipipède à réflexion totale.

Il résulte des propriétés que Fresnel a assignées à son

(1) Il est à peine nécessaire de faire remarquer que nous supposons toujours ces figures rapportées au spectre A...H dans lequel la réfrangibilité croît de droite à gauche; il est facile de déduire de là ce qui arriverait dans le cas où la réfraction se faisant en sens contraire, la réfrangibilité viendrait à croître de gauche à droite.

parallélipipède diverses conséquences curieuses. relatives aux modifications diverses qu'un faisceau polarisé chromatiquement doit éprouver par son passage à travers cet instrument.

Nous nous bornerons à énoncer les plus remarquables d'entre ces modifications, qui toutes s'observent dans le spectre avec une grande facilité.

1°. Si un faisceau lumineux, sortant d'une lame cristallisée dont la section principale est à 45 degrés du plan primitif de polarisation, traverse le parallélipipède de manière à ce que le plan des réflexions totales soit parallèle ou perpendiculaire à ce plan primitif, ce faisceau se comportera comme un faisceau polarisé qui aurait traversé un corps doué du pouvoir rotatoire, et la rotation des plans de polarisation aura lieu vers la gauche ou vers la droite, suivant que le parallélipipède sera dans l'une ou dans l'autre position. Le sens de la rotation sera également interverti en tournant de 90 degrés la section principale de la lame cristallisée.

2°. Si, dans les mêmes circonstances, on ajoute un second parallélipipède de façon à soumettre le faisceau à quatre réflexions totales dans le même plan, les phénomènes rotatoires disparaissent, et l'effet produit par ces quatre réflexions est simplement celui qu'on obtiendrait en tournant de 90 degrés la section principale de la lame cristallisée.

3°. Si un faisceau, sortant d'une lame de cristal de roche perpendiculaire à l'axe, traverse un parallélipipède de manière que le plan de réflexion soit parallèle ou perpendiculaire au plan primitif de polarisation, les phénomènes rotatoires disparaissent, et sont remplacés par ceux que présenterait une lame cristallisée dont la section principale serait à 45 degrés à droite ou à gauche du plan primitif.

4°. Si, dans les mêmes circonstances, on ajoute un second parallélipipède, les phénomènes rotatoires reparaissent, mais l'effet produit par les quatre réflexions est

d'intervertir le sens des rotations; de sorte qu'une lame tournant à gauche présentera les phénomènes d'une lame tournant à droite, et *vice versâ*.

Addition.

Pendant les beaux jours qui ont marqué la fin de cet hiver (1846), nous avons pu faire de nouvelles observations sur les interférences dans le cas de grandes différences de marche, et nous sommes parvenus à des nombres encore plus élevés que ceux que nous avons cités dans la première partie de ce travail. Pour obtenir ce résultat, nous avons cherché à observer les bandes d'interférences dans un spectre plus pur encore que celui que nous avions pu produire. Ce but est facile à atteindre par l'emploi de plusieurs prismes au lieu d'un seul.

Dans nos premières expériences, nous avions trouvé avantageux de placer une lentille entre la source de lumière et le prisme, afin de rendre parallèles les faisceaux envoyés par chaque point de cette source de lumière avant leur passage à travers le prisme (1). On voit que, dans ce cas, chaque faisceau de lumière simple est dévié par le prisme suivant sa réfrangibilité propre, mais reste parallèle comme il était avant la réfraction. Il résulte de là que, si l'on place un second prisme après le premier, de manière à ce que leurs réfractions se fassent dans le même sens, chaque faisceau de lumière simple recevra un accroissement de déviation, mais restera parallèle comme il était avant la seconde et la première réfraction. Un troisième prisme ne fera, comme le deuxième, que disperser la lumière davantage, sans troubler le parallélisme des faisceaux; de sorte que l'on peut ainsi, en employant plusieurs prismes, obtenir des spectres de plus en plus étendus, et

(1) Il y avait en outre la lentille que l'on emploie toujours lorsqu'on veut avoir un spectre pur; elle était placée comme à l'ordinaire, entre l'observateur et le prisme, près de ce dernier.

dans lesquels les éléments de lumière simple sont de plus en plus dispersés.

Le succès de cette disposition dépend, comme on le voit, du parallélisme des faisceaux avant leur réfraction; ce qui explique pourquoi l'on trouve ordinairement peu d'avantage à l'emploi de plusieurs prismes lorsqu'on veut obtenir des spectres très-purs.

Nous avons observé, par ce moyen, les interférences produites par la réflexion aux deux surfaces de petites glaces à faces parallèles, dont les épaisseurs en millimètres ont été trouvées telles qu'elles sont dans le tableau ci-dessous.

Les différences de marche calculées d'après les épaisseurs, et pour les raies F et G, entre lesquelles les bandes sont le plus nettement aperçues, par suite de la dispersion de cette région du spectre, sont les suivantes, en nombres d'ondulations:

	N° 1.	N° 2.	N° 3.
Épaisseurs des lames............. ..	0,671	0,903	1,029
Pour la raie F..............................	4256	5728	6527
Pour la raie G.	4821	6489	7394

Résumé.

Il résulte des faits rapportés dans la première et la seconde partie de ce travail, que l'influence mutuelle que deux rayons de lumière exercent l'un sur l'autre a pu être manifestée par l'analyse prismatique dans des circonstances importantes où cette influence n'avait pas été constatée.

Le phénomène des interférences, qui n'était observable que pour des différences de marche d'un petit nombre d'ondulations, a pu être constaté lorsque la différence s'élevait à plus de sept mille ondulations.

Les phénomènes de polarisation chromatique des lames

cristallisées ont pu être observés dans un état de simplicité remarquable avec des lames relativement épaisses, puisque les nouvelles épaisseurs peuvent être cent fois et au delà plus grandes que celles qui rendaient jusqu'ici les phénomènes insensibles à l'observateur.

Nous concluons de ces faits que les limites de différence de marche fort restreintes au delà desquelles on ne pouvait plus manifester l'influence mutuelle de deux rayons, ne dépendaient que de la complexité de la lumière. En employant la lumière la plus simple que l'on puisse obtenir, ces limites peuvent être considérablement reculées.

L'existence de ces phénomènes d'influence mutuelle entre deux rayons, dans le cas de grande différence de marche, est intéressante pour la théorie de la lumière, en ce qu'elle révèle dans l'émission des ondes successives une régularité persistante qu'aucun phénomène n'indiquait jusqu'ici.

MÉMOIRE SUR LA POLARISATION DE LA CHALEUR PAR RÉFRACTION SIMPLE ;

PAR M. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Dans un précédent travail, inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVII, nous avons étudié la réflexion sur le verre de la chaleur polarisée, et nous avons reconnu que les formules théoriques indiquées par Fresnel, comme représentant les proportions de lumière réfléchies, donnent, quand il s'agit de la chaleur, des résultats vérifiés par l'expérience d'une manière tout aussi parfaite. Ces formules, pour le cas des milieux doués de la réfraction simple, devant renfermer explicitement ou implicitement tout ce que l'on sait sur la réflexion ou la réfraction de la lumière et de la chaleur, naturelles ou polarisées, nous avons cru qu'il convenait de leur donner, pour la cha-

leur, une nouvelle et plus ample confirmation. Nous avons donc cherché à en déduire mathématiquement la proportion de chaleur transmise à travers une ou plusieurs lames de verre sous une inclinaison quelconque, et nous avons ensuite vérifié les formules auxquelles nous sommes arrivés par de nombreuses observations. Elles confirment nos premiers résultats et les complètent, car le phénomène dont il s'agit ici dépend tout à la fois de la réflexion et de la réfraction.

La solution du premier cas que nous allons traiter est évidente; mais, pour mettre de l'ordre dans notre exposition, il est utile de le considérer.

Réflexion et réfraction à la surface de séparation de deux milieux.

Imaginons un faisceau de lumière (*) tombant sous l'angle i sur la surface plane d'un milieu simplement réfringent; supposons-le polarisé dans le plan d'incidence, et d'intensité égale à l'unité; enfin désignons par R la fraction $\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}$ qui, d'après Fresnel, représente la quantité de lumière réfléchie. La quantité de lumière réfractée sera complémentaire et égale à $1 - R$. Ici la direction des vibrations n'est changée ni par la réflexion ni par la réfraction; par conséquent, les deux rayons nouveaux sont, comme le rayon primitif, complétement polarisés dans le plan d'incidence.

Si la lumière qui tombe sur la surface était polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, en prenant aussi son intensité égale à l'unité, et désignant par R′ la fraction $\frac{\operatorname{tang}^2(i-r)}{\operatorname{tang}^2(i+r)}$ qui représente l'intensité du rayon réfléchi, on aurait $1 - R'$ pour l'intensité du rayon réfracté, et les

(*) Ce que nous dirons de la lumière, il faudra l'entendre aussi de la chaleur.

deux rayons R′ et 1 — R′ seraient tous les deux polarisés complétement, perpendiculairement au plan d'incidence.

Réflexion et réfraction par une lame ou par deux surfaces parallèles.

Reprenons le faisceau polarisé dans le plan d'incidence, et considérons-le après son passage à travers la première surface, lorsque son intensité est réduite à $1-R$. Il vient tomber sur la seconde surface de la lame; là, l'angle d'incidence est r, l'angle de réfraction i, la fraction réfléchie devient $\frac{\sin^2(r-i)}{\sin^2(r+i)} = R$. Par conséquent la quantité $(1-R)R$ revient vers la première surface. Il en émerge une partie $(1-R)^2R$, qui se joint à ce qui a été immédiatement réfléchi avant toute réfraction. Une autre partie $(1-R)R^2$ est réfléchie, et va rencontrer de nouveau la seconde surface, etc. En faisant la somme des rayons en nombre infini réfléchis par la lame, on trouve

$$R + (1-R)^2 R(1 + R^2 + R^4 + \ldots) = \frac{2R}{1+R}.$$

On verrait de même qu'il sort de la lame des rayons dont la somme est $\frac{1-R}{1+R}$, bien entendu en négligeant l'absorption. Ces deux faisceaux, l'un $\frac{2R}{1+R}$ réfléchi, l'autre $\frac{1-R}{1+R}$ transmis, sont tous deux polarisés complétement dans le plan d'incidence.

Réflexion et réfraction par un nombre n *de surfaces parallèles.*

En continuant à raisonner d'une manière analogue, et en conservant les mêmes notations, on arrive à déterminer les quantités de lumière réfléchies et transmises par n sur-

faces parallèles, on trouve ainsi (1) :

Lumière ou chaleur polarisée dans le plan d'incidence.			
QUANTITÉ TOTALE RÉFLÉCHIE en désignant par 1 la quantité incidente.		QUANTITÉ TOTALE TRANSMISE en désignant par 1 la quantité incidente.	
(A)	$\frac{nR}{1+(n-1)R}$.	(B)	$\frac{1-R}{1+(n-1)R}$.
Lumière ou chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.			
(A')	$\frac{nR'}{1+(n-1)R'}$.	(B')	$\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}$.

N'oublions pas que les faisceaux (A) et (B) sont complétement polarisés dans le plan d'incidence, et les faisceaux (A') et (B') perpendiculairement à ce plan.

Vérification expérimentale.

Nous avons négligé la diffusion et l'absorption pour déduire des formules de Fresnel les expressions (A), (B), (A')

(1) On peut démontrer les formules (A) et (B), (A') et (B') en montrant que si elles sont vraies pour $(n-1)$, elles sont aussi vraies pour n surfaces. En effet, le rayon polarisé primitivement dans le plan d'incidence qui, après avoir traversé $n-1$ surfaces, vient tomber sur la $n^{ième}$ est par hypothèse $\frac{1-R}{1+(n-2)R}$, fraction que nous poserons égale à T; le rayon réfléchi par les $n-1$ premières surfaces est $\frac{(n-1)R}{1+(n-2)R}$ que nous représenterons par U. Ces notations admises, on trouve aisément, en tenant compte des réflexions en nombre infini, que la quantité de lumière qui passe à travers la $n^{ième}$ surface est

$$\frac{T(1-R)}{1-UR}=\frac{T(1-R)[1+(n-2)R]}{1+(n-2)R-(n-1)R^2}=\frac{T[1+(n-2)R]}{1+(n-1)R}=\frac{1-R}{1+(n-1)R}.$$

On trouverait de même la quantité de lumière réfléchie par les n surfaces, mais on peut se dispenser de la chercher directement, car elle est complémentaire de $\frac{1-R}{1+(n-1)R}$ et égale à $\frac{nR}{1+(n-1)R}$. Ce qui établit ce qu'il s'agissait de prouver.

et (B′). Avec le verre poli, la diffusion est bien peu sensible; mais il n'en est plus de même de l'absorption : elle est souvent fort notable lorsqu'il s'agit de la chaleur. Nous sommes parvenus à éluder cette difficulté, 1° en prenant pour les expériences des glaces de Saint-Gobain, très-pures et très-minces; 2° en n'employant que de la chaleur qui avait préalablement traversé une grande épaisseur de verre. Grâce à ces précautions, nous sommes parvenus à rendre la perte de chaleur excessivement faible. Ce qui le prouve, c'est que, dans toutes nos expériences, les effets additionnés des rayons réfléchis et des rayons transmis par une ou plusieurs lames sous diverses incidences ont toujours égalé, à très-peu près, l'action du rayonnement direct. Enfin, et pour atténuer encore des erreurs qu'on aurait pu supposer négligeables, on prenait pour terme de comparaison, pour unité, non pas l'intensité des rayons directs, qui eût été un peu trop forte, mais la somme des intensités des rayons transmis et réfléchis.

La chaleur employée était donnée par une lampe d'Argand, munie de sa cheminée. Les rayons émis tombaient à une distance de 33 centimètres sur une lentille de verre, dont la distance focale était d'environ 14 centimètres; puis, bientôt après, se bifurquaient dans un prisme de spath achromatisé, dont la section principale était, suivant les cas, horizontale ou verticale. L'une des images polarisées dans un plan connu était reçue sur la lame ou la pile de glaces, convenablement inclinée d'avance, et la partie transmise ou réfléchie venait ensuite rencontrer la pile de l'appareil thermo-électrique. Les déviations du galvanomètre donnaient la mesure des intensités.

Nous mettrons en regard les intensités observées et celles qui sont données par les formules, en admettant pour le verre de Saint-Gobain et pour la chaleur employée l'indice 1,49.

Chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

INCLINAISON de la lame ou des lames sur les rayons incidents.	INTENSITÉ OBSERVÉE du rayon transmis, ou plutôt rapport de cette intensité à la somme des intensités du rayon réfléchi et du rayon transmis.	INTENSITÉ calculée par la formule $\frac{1-R}{1+(n-1)R}$.
	Expériences avec une lame.	
60° (*)	0,706	0,705
70	0,541	0,544
	Expériences avec deux lames.	
60	0,542	0,544
70	0,370	0,374
	Expériences avec trois lames.	
50	0,586	0,583
60	0,439	0,444
70	0,282	0,285
	Expériences avec quatre lames (**).	
60	0,396	0,374

(*) On plaçait les lames de manière qu'elles fissent successivement 60 degrés à droite et 60 degrés à gauche avec la direction du faisceau, et l'on prenait la moyenne des résultats obtenus dans ces deux positions. On opérait de même dans tous les cas.

(**) Si l'on employait un grand nombre de lames ou si l'on donnait à la pile de glaces de fortes inclinaisons, il serait difficile de recevoir sur la pile thermoélectrique tous les rayons réfléchis. L'expérience donnerait alors des résultats intermédiaires entre ceux qu'indiquent nos formules et ceux qu'on trouverait en ne tenant pas compte des réflexions en nombre infini.

Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

INCLINAISON de la lame ou des lames sur les rayons incidents.	INTENSITÉ OBSERVÉE du rayon transmis, ou plutôt rapport de cette intensité à la somme des intensités du rayon réfléchi et du rayon transmis.	INTENSITÉ calculée par la formule $\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}$.
	Expériences avec une lame.	
75°	0,802	0,806
	Expériences avec deux lames.	
75	0,676	0,675
	Expériences avec trois lames.	
70	0,775	0,788
75	0,581	0,581

Chaleur naturelle. — Incidence normale.

	INTENSITÉ OBSERVÉE du rayon transmis.	INTENSITÉ CALCULÉE.
Une lame..........	0,92	0,92
Deux lames.....	0,855	0,857
Trois lames............... .	0,80	0,80
Quatre lames..	0,73	0,75

L'accord est tel, que nous pouvons regarder les formules (A), (B), (A') et (B') comme pleinement vérifiées par l'expérience.

Nous allons donc examiner quelques-unes des conséquences auxquelles elles peuvent conduire.

Théorème de M. Arago sur l'égalité des quantités de lumière polarisée contenues dans le rayon réfléchi et dans le rayon réfracté.

M. Arago a démontré expérimentalement que, lorsque de la lumière naturelle tombe sur une *lame de verre* à faces

parallèles, le rayon transmis et le rayon réfléchi contiennent l'un et l'autre des *quantités égales* de lumière polarisée dans des plans rectangulaires.

D'autre part, dans les Traités de Physique, on cherche à prouver théoriquement la même proposition, en la déduisant des formules de Fresnel; mais on l'a fait seulement pour le cas où l'on considère la réflexion et la réfraction produites par une seule surface. Or, M. Brewster, dans les *Transactions philosophiques* de 1830, page 145, affirm que la preuve expérimentale donnée par M. Arago est nécessairement inexacte, attendu que, *si la proposition est vraie pour une surface, elle ne saurait être vraie pour une lame.* A l'aide de raisonnements qu'il est inutile de reproduire ici, il croit établir que M. Arago a pu regarder comme égales deux quantités de lumière qui, dans certains cas, seraient doubles, triples et même quadruples l'une de l'autre. La conclusion est étrange, mais les raisonnements ne sont pas exacts. M. Brewster, dans ses calculs, ne tient compte que d'une ou deux réflexions: il aurait dû remarquer qu'elles sont en nombre infini.

Reprenons la question d'une manière complète.

Cas d'une surface (*).

La lumière naturelle qui tombe sur la surface peut être regardée comme formée de deux faisceaux d'intensité égale à une demie, polarisés l'un dans le plan d'incidence, l'autre dans le plan perpendiculaire. Par suite, la quantité totale de lumière réfléchie est $\frac{1}{2}(R+R')$, et la quantité de lumière réfractée est $\frac{1}{2}(1-R)+\frac{1}{2}(1-R')$.

La valeur de R est, quel que soit i, toujours plus grande que celle de R': par conséquent, dans le rayon réfléchi, c'est la lumière polarisée dans le plan d'incidence qui do-

---

(*) Le calcul pour ce cas est déjà connu, nous ne faisons que le reproduire.

mine. C'est l'inverse dans le rayon réfracté, puisque $1 - R' > 1 - R$. On peut donc regarder le premier comme formé de deux parties, l'une $\frac{1}{2}(R - R')$ polarisée dans le plan d'incidence, l'autre R' se comportant comme de la lumière naturelle. On peut de même regarder le rayon réfracté comme formé de $\frac{1}{2}(1 - R') - \frac{1}{2}(1 - R) = \frac{1}{2}(R - R')$ de lumière polarisée perpendiculairement au plan de réfraction, et de $1 - R$ de lumière naturelle.

On voit qu'ici le théorème est évident.

Cas d'une lame.

La quantité de lumière réfléchie par une lame doit être $\frac{R}{1+R} + \frac{R'}{1+R'}$, et la quantité transmise

$$\frac{1}{2}\left(\frac{1-R}{1+R} + \frac{1-R'}{1+R'}\right).$$

R étant plus grand que R', le terme $\frac{R}{1+R}$, qui représente la portion de lumière réfléchie polarisée dans le plan d'incidence, est aussi plus grand que le terme $\frac{R'}{1+R'}$, qui représente la portion polarisée dans le plan perpendiculaire. On peut donc regarder les rayons réfléchis comme formés d'une quantité $\frac{2R'}{1+R'}$ de lumière naturelle, et d'une quantité

$$(\alpha) \qquad \frac{R}{1+R} - \frac{R'}{1+R'} = \frac{R - R'}{(1+R)(1+R')}$$

de lumière polarisée dans le plan d'incidence.

De même, $\frac{1-R'}{1+R'}$ étant plus grand que $\frac{1-R}{1+R}$, on peut regarder les rayons transmis comme formés d'une quantité $\frac{1-R}{1+R}$ de lumière naturelle et d'une quantité

$$(\beta) \qquad \frac{1}{2}\left(\frac{1-R'}{1+R'}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1-R}{1+R}\right) = \frac{R - R'}{(1+R)(1+R')}$$

de lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Les deux expressions (α) et (β) étant égales, les reproches de M. Brewster ne sont aucunement fondés.

Nous pouvons aller plus loin, et montrer que, lorsque de la lumière naturelle vient tomber sur une pile de glaces, la quantité de lumière polarisée contenue dans les rayons transmis, est égale à la quantité de lumière polarisée contenue dans les rayons réfléchis.

Cas d'une pile de glaces.

Désignons par $\frac{1}{2}n$ le nombre des glaces, n étant un nombre pair qui représente le nombre des surfaces; on aura :

$$\text{Faisceau réfléchi} \ldots \quad \frac{1}{2}\left[\frac{nR}{1+(n-1)R}+\frac{nR'}{1+(n-1)R'}\right],$$

$$\text{Faisceau transmis} \ldots \quad \frac{1}{2}\left[\frac{1-R}{1+(n-1)R}+\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}\right].$$

La quantité de lumière polarisée contenue est, dans le premier cas :

$$\frac{1}{2}\left[\frac{nR}{1+(n-1)R}-\frac{nR'}{1+(n-1)R'}\right]=\frac{\frac{1}{2}n(R-R')}{[1+(n-1)R][1+(n-1)R']},$$

dans le second cas :

$$\frac{1}{2}\left[\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}-\frac{1-R}{1+(n-1)R}\right]=\frac{\frac{1}{2}n(R-R')}{[1+(n-1)R][1+(n-1)R']}.$$

Ainsi le théorème peut s'énoncer de la manière la plus générale.

Théorie des piles de glaces.

La théorie des piles de glaces est tout entière dans les formules

$$(1)\quad \frac{nR}{1+(n-1)R}, \qquad (2)\quad \frac{nR'}{1+(n-1)R'},$$

$$(3)\quad \frac{1-R}{1+(n-1)R}, \qquad (4)\quad \frac{1-R'}{1+(n-1)R'},$$

qui donnent les quantités de lumière ou de chaleur réfléchies ou transmises, lorsque le faisceau incident est polarisé dans le plan d'incidence ou dans un plan perpendiculaire.

Nous allons en déduire la rotation du plan de polarisation produite par une pile de glaces lorsqu'on fait tomber sur elle de la chaleur primitivement polarisée, la quantité totale de chaleur réfléchie ou transmise lorsque la chaleur incidente est naturelle, enfin la *quantité absolue* et aussi la *proportion* de chaleur polarisée contenue dans le rayon réfléchi et dans le rayon transmis.

Rotation du plan de polarisation produite par une pile de glaces lorsqu'on fait tomber sur elle de la chaleur primitivement polarisée.

Appelons α, φ et ψ les angles formés avec le plan de réflexion par le plan de polarisation primitif et par les deux plans de polarisation des rayons réfléchis et des rayons transmis; on trouve aisément, au moyen des équations (1) et (2),

$$(5) \qquad \text{tang}^2 \varphi = \text{tang}^2 \alpha \frac{R'}{R} \left[\frac{1 + (n-1) R}{1 + (n-1) R'} \right].$$

et au moyen de (3) et (4),

$$(6) \qquad \text{tang}^2 \psi = \text{tang}^2 \alpha \left(\frac{1 - R'}{1 - R} \right) \left[\frac{1 + (n-1) R}{1 + (n-1) R'} \right].$$

Comme $\frac{R'}{R} = \frac{\cos^2 (i+r)}{\cos^2 (i-r)}$ est une fraction plus petite que l'unité, il est facile de voir que, toutes choses égales d'ailleurs, le plan de polarisation du rayon réfléchi se rapproche d'autant plus lentement du plan d'incidence, que la pile contient un plus grand nombre de plaques.

La relation (6), dans laquelle $\frac{1 - R'}{1 - R} = \frac{1}{\cos^2 (i-r)}$, montre de même que le plan de polarisation du rayon transmis s'éloigne d'autant plus vite du plan de réfraction, qu'il y a un plus grand nombre de lames.

Quantités de lumière ou chaleur réfléchies et transmises par une pile de glaces lorsque la lumière incidente est naturelle.

Ces quantités sont, nous l'avons déjà dit,

$$(7) \qquad \frac{1}{2}\left[\frac{nR}{1+(n-1)R}+\frac{nR'}{1+(n-1)R'}\right],$$

$$(8) \qquad \frac{1}{2}\left[\frac{1-R}{1+(n-1)R}+\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}\right].$$

Il est facile de déduire de (7) que la quantité de lumière réfléchie croît avec le nombre des lames et devient égale à l'unité quand ce nombre est infini, quel que soit l'angle d'incidence. Il faut néanmoins excepter comme cas mathématique l'angle de polarisation complète.

Quantités absolues de chaleur polarisée contenues dans le rayon réfléchi et dans le rayon transmis lorsque la chaleur incidente est naturelle.

L'expression

$$(9) \qquad \frac{\frac{1}{2}n(R-R')}{[1+(n-1)R][1+(n-1)R']}$$

a déjà été citée. Nous nous bornerons à faire remarquer qu'elle indique que, pour une incidence donnée autre que l'angle de polarisation totale, la quantité absolue de chaleur polarisée diminue à mesure que le nombre des lames augmente.

Proportion de chaleur polarisée contenue dans le rayon réfléchi et dans le rayon transmis lorsque la chaleur incidente est naturelle.

Cette proportion est, dans le rayon réfléchi :

$$(10) \qquad \frac{\dfrac{nR}{1+(n-1)R}-\dfrac{nR'}{1+(n-1)R'}}{\dfrac{nR}{1+(n-1)R}+\dfrac{nR'}{1+(n-1)R'}}=\frac{R-R'}{R+R'+2(n-1)RR'};$$

dans le rayon transmis :

$$(11)\quad \frac{\dfrac{1-R'}{1+(n-1)R'}-\dfrac{1-R}{1+(n-1)R}}{\dfrac{1-R'}{1+(n-1)R'}+\dfrac{1-R}{1+(n-1)R}}=\frac{n(R-R')}{2+(n-2)(R+R')-2(n-1)RR'}.$$

Nous avons déterminé directement la proportion de chaleur polarisée contenue dans le rayon réfléchi, en nous fondant sur les considérations suivantes :

Soit p la quantité de chaleur polarisée contenue dans le rayon réfléchi, et n la quantité de chaleur naturelle, l'expression (10) pourra s'écrire $\frac{p}{p+n}$. Pour trouver la valeur de cette fraction, il faut connaître p et n. Or on peut y parvenir en recevant le faisceau réfléchi total $=p+n$ sur un spath dont la section principale soit successivement parallèle et perpendiculaire au plan de réflexion. Dans le premier cas, la quantité transmise sera $k(p+\frac{1}{2}n)$; dans le second, la quantité transmise sera $k\frac{1}{2}n$.

En divisant la différence des déviations par la somme, on aura $\frac{p}{p+n}$,

Le temps et le soleil surtout nous ont manqué cet été, et nous n'avons pu faire cette vérification qu'en trois points. Nous avons trouvé en employant les rayons solaires les proportions de chaleur polarisées suivantes :

	Observé.	Calculé avec l'indice 1,52.
A 80°.......	0,393	0,396
75°.......	0,574	0,587
70°.......	0,75	0,76

Nous allons discuter l'expression (11) qui donne la proportion de chaleur polarisée contenue dans le rayon transmis; mais auparavant nous rappellerons ce que nous avons trouvé sur ce sujet dans les Mémoires de M. Melloni (*Annales de Chimie et de Physique,* 2e série, tome LXV, page 30). Voici ses énoncés :

1°. La proportion de chaleur polarisée (par transmission) par les piles est d'autant plus grande que l'angle sous lequel les rayons rencontrent leur surface est moindre.

2°. Dans les piles contenant un nombre suffisant d'éléments, la polarisation calorifique atteint, à un certain angle d'inclinaison, un maximum d'effet qu'elle conserve ensuite pour toutes les inclinaisons plus petites que les rayons peuvent former successivement avec les lames.

3°. L'inclinaison, comptée toujours à partir de la surface où commence à se montrer l'effet invariable, augmente avec le nombre des lames dont les piles sont composées.

Voici les nôtres.

Première proposition. — Quand la pile se réduit à une seule lame, la proportion de lumière ou chaleur polarisée (*) dans le rayon transmis va en croissant jusqu'à l'angle $i = 90°$ compté à partir de la normale. En appelant λ l'indice, elle est alors $\frac{\lambda^2 - 1}{\lambda^2 + 1} = 0,3958$ pour $\lambda = 1,52$.

Deuxième proposition. — Cette proportion est toujours la même pour $i = 90°$, quel que soit le nombre des lames.

Troisième proposition. — Dès qu'on emploie une pile formée de plusieurs lames, la proportion de chaleur polarisée dans le rayon transmis a un véritable maximum. Ce maximum, lorsqu'on emploie

Deux lames, a lieu pour	$i = 77° 51'$
Trois lames..........	$i = 74° 41'$
Dix lames...........	$i = 64° 52'$

Pour dix lames, la proportion maxima est 0,7028.

Quatrième proposition. — Quand on augmente de plus

(*) Nous devons prévenir que nous conservons ici aux termes *proportion de chaleur polarisée* leur sens ordinaire, celui qui leur a été donné par Fresnel et par la plupart des physiciens. M. Melloni en donne une autre définition pour laquelle nous renvoyons aux *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXV, page 26.

en plus le nombre des lames, l'angle pour lequel a lieu la proportion polarisée maxima se rapproche de plus en plus de l'angle de polarisation complète, et le maximum lui-même se rapproche de plus en plus de 1.

Voici maintenant la démonstration de ces diverses propositions.

La proportion de chaleur polarisée dans le rayon transmis est donnée par la fraction

$$\frac{n(R-R')}{2+(n-2)(R+R')-2(n-1)RR'}.$$

Pour abréger, nous la représenterons par P. Soit

$$\sin^2(i-r)=x^2,$$
$$\sin^2(i+r)=y^2;$$

on peut écrire :

$$R=\frac{x^2}{y^2},$$

$$R'=\frac{x^2(1-y^2)}{y^2(1-x^2)}.$$

Substituant, réduisant et supprimant le facteur y^2-x^2, commun au numérateur et au dénominateur, on trouve

(1) $$P=\frac{nx^2y^2}{2(y^2-x^2)+nx^2(2-y^2)}.$$

Pour $n=\infty$, P se réduit à $\frac{y^2}{2-y^2}=\frac{\sin^2(i+r)}{2-\sin^2(i+r)}$ dont le maximum correspond à $i+r=90^\circ$, c'est-à-dire à l'angle de polarisation complète, et est égal à l'unité. Ceci prouve la quatrième proposition.

Pour $i=90^\circ$, on a $y=x$. Donc, dans ce cas et quel que soit n, la valeur de P se réduit à $\frac{y^2}{2-y^2}$. En représentant l'indice par λ, on a, pour $i=90^\circ$,

$$\sin r=\frac{1}{\lambda},\quad y^2=\sin^2(90+r)=\cos^2 r=\frac{\lambda^2-1}{\lambda^2}.$$

La fraction $\frac{y^2}{2-y^2}$ devient $\frac{\lambda^2-1}{\lambda^2+1}$. Ce qui justifie la deuxième proposition.

Pour aller plus loin, nous transformerons de nouveau la valeur de P donnée par l'équation (1).

Posons

$$\sin i = u,$$
$$\sin r = v;$$

on aura

$$x = u\sqrt{1-v^2} - v\sqrt{1-u^2},$$
$$y = u\sqrt{1-v^2} + v\sqrt{1-u^2}.$$

D'où

$$x^2y^2 = (u^2-v^2)^2,$$
$$y^2 - x^2 = 4uv\sqrt{1-u^2}\sqrt{1-v^2},$$
$$2x^2 - x^2y^2 = 2(u^2+v^2) - (u^2+v^2)^2 - 4uv\sqrt{1-u^2}\sqrt{1-v^2}.$$

Substituant dans (1) on trouve :

$$P = \frac{n(u^2-v^2)^2}{n(u^2+v^2)[2-(u^2+v^2)] - (n-2)4uv\sqrt{1-u^2}\sqrt{1-v^2}}.$$

Remarquant que $v = \frac{u}{\lambda}$, substituant et réduisant,

$$(2)\quad P = \frac{nu^2(\lambda^2-1)^2}{n(\lambda^2+1)[2\lambda^2-u^2(\lambda^2+1)] - (n-2)4\lambda^2\sqrt{1-u^2}\sqrt{\lambda^2-u^2}}.$$

Si $n=2$, le second terme du dénominateur disparaît; or u^2 croît avec i, par conséquent le numérateur croît et le dénominateur décroît à mesure que u s'approche de l'unité. Pour $i=90^\circ$, $u=1$ et $P=\frac{\lambda^2-1}{\lambda^2+1}$, ce que nous avons annoncé dans la première proposition.

Si $n>2$, il y a un maximum. En différentiant (2) et égalant la différentielle à zéro, on trouve qu'il a lieu lorsque l'on a

$$(3)\quad n(\lambda^2+1)\sqrt{1-u^2}\sqrt{\lambda^2-u^2} = (n-2)[2\lambda^2-u^2(\lambda^2+1)],$$

et, par suite, que la valeur maxima est

$$(4)\quad \frac{n^2 u^2(\lambda^2+1)(\lambda^2-1)^2}{[n(\lambda^2+1)^2-4\lambda^2(n-2)^2][2\lambda^2-u^2(\lambda^2+1)]}.$$

La valeur de u correspondante au maximum est donnée par l'équation bicarrée (3). En y remplaçant n et λ par des valeurs numériques particulières, on a une équation qui fait connaître la valeur de u ou $\sin i$ correspondante au maximum. C'est ainsi qu'on a trouvé les angles indiqués dans la troisième proposition.

Piles de glaces parallèles ou croisées.

Quand de la chaleur naturelle tombe sur une pile de glaces, plus ou moins inclinée sur l'axe du faisceau, l'intensité du rayon émergent peut être, comme nous l'avons vu, représentée par $\frac{1}{2}(\rho+\rho')$, en posant $\frac{1-R}{1+(n-1)R}=\rho$ et $\frac{1-R'}{1+(n-1)R'}=\rho'$.

Nous avons dit aussi que la proportion de chaleur polarisée qu'il contient est exprimée par $\frac{\rho'-\rho}{\rho'+\rho}$.

Pour déterminer la valeur de ce dernier rapport, on peut recourir à la méthode suivante :

Plaçons derrière la première pile de glaces, mais à une certaine distance et non en contact avec elle, une seconde pile parfaitement identique, et semblablement inclinée, puis donnons successivement aux plans de réfractions des positions parallèles et perpendiculaires entre elles. Dans la première position, la quantité de chaleur qui traversera les deux piles sera $\frac{1}{2}(\rho^2+\rho'^2)$; dans la seconde elle sera $\rho\rho'$. Si donc on divise la différence de ces quantités par leur somme, on aura $\left(\frac{\rho'-\rho}{\rho'+\rho}\right)^2$ dont la racine carrée sera l'expression cherchée qui fait connaître quel est, dans le faisceau émergent de la première pile de glaces, le rap-

port de la chaleur polarisée $\frac{1}{2}(\rho' - \rho)$ à la chaleur totale $\frac{1}{2}(\rho' + \rho)$.

Réflexion et réfraction de la chaleur et de la lumière par les surfaces de séparation parallèles de plusieurs milieux successifs que nous supposerons en contact et de natures différentes.

Nous avons particulièrement en vue les liquides compris entre des lames de verre très-minces, mais nous allons indiquer ici les formules générales.

Nous admettons les formules de Fresnel, et, par conséquent, nous supposons qu'elles s'appliquent au cas où la lumière passe d'un milieu dans un autre, pourvu que dans la relation entre les angles d'incidence et de réfraction, on mette l'indice convenable. Nous désignerons toujours par R et R' les valeurs que prennent à la première surface les fractions

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} \quad \text{et} \quad \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)};$$

et par

$$R\ R_1\ R_2\ R_3 \ldots,$$
$$R'\ R'_1\ R'_2\ R'_3 \ldots,$$

ce que deviennent ces fractions aux surfaces successives.

On trouve sans difficulté :

Lumière ou chaleur polarisée dans le plan d'incidence.

Quantité réfléchie par deux surfaces..... $\frac{R + R_1 - 2RR_1}{1 - RR_1}$.

Quantité transmise par deux surfaces.... $\frac{(1-R)(1-R_1)}{1 - RR_1}$.

Quantité réfléchie par trois surfaces :

$$\frac{R + R_1 + R_2 - 2(RR_1 + RR_2 + R_1R_2) + 3RR_1R_2}{1 - (RR_1 + RR_2 + R_1R_2) + 2RR_1R_2}.$$

Quantité transmise par trois surfaces :

$$\frac{(1-R)(1-R_1)(1-R_2)}{1 - (RR_1 + RR_2 + R_1R_2) + 2RR_1R_2}.$$

Puis en posant

$$R + R_1 + R_2 \ldots + R_{n-1} = \Sigma R;$$

la somme des combinaisons deux à deux :

$$RR_1 + RR_2 + \ldots + RR_{n-1} + R_1R_2 + \ldots = \Sigma RR_1;$$

la somme des combinaisons trois à trois :

$$RR_1R_2 + RR_1R_3 + \ldots RR_1R_{n-1} + R_1R_2R_3 + \ldots = \Sigma RR_1R_2;$$

on trouve :

Quantité réfléchie par n surfaces

$$(1)\quad \frac{\Sigma R - 2\Sigma RR_1 + 3\Sigma RR_1R_2 - 4\Sigma RR_1R_2R_3 + \ldots \pm nRR_1\ldots R_{n-1}}{1 - \Sigma RR_1 + 2\Sigma RR_1R_2 - 3\Sigma RR_1R_2R_3 + \ldots \pm (n-1)RR_1R_2\ldots R_{n-1}}.$$

Quantité transmise par n surfaces

$$(2)\quad \frac{(1-R)^2(1-R_1)(1-R_2)\ldots(1-R_{n-1})}{1 - \Sigma RR_1 + 2\Sigma RR_1R_2 - 3\Sigma RR_1R_2R_3 + \ldots \pm (n-1)RR_1R_2\ldots R_{n-1}}.$$

Si la lumière incidente était polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, les formules seraient exactement de même forme. Seulement il faudrait dans (1) et (2) remplacer $R, R_1, \ldots, R_{n-1}$ par $R', R'_1 \ldots, R'_{n-1}$.

En faisant dans les deux premières formules

$$R = R_1 = R_2 = \ldots = R_{n-1},$$

et dans les deux dernières

$$R' = R'_1 = R'_2 = \ldots = R'_{n-1},$$

on retombe sur les expressions données au commencement de ce Mémoire, et relatives à des lames de verre parallèles, séparées par des couches d'air.

Dans le cas où l'on considère un liquide compris entre deux lames de verre, on a :

$$R_3 = R, \quad R_2 = R_1,$$
$$R'_3 = R', \quad R'_2 = R'_1.$$

La quantité transmise, si la lumière incidente est polarisée

dans le plan d'incidence, est

$$\frac{(1-R)^2(1-R_1)^2}{1-4RR_1-R^2-R_1^2+4RR_1^2+4R^2R_1-3R^2R_1^2}.$$

Si enfin on veut déterminer la quantité de lumière ou de chaleur transmise à travers l'eau, abstraction faite de l'absorption, dans le cas de l'incidence normale, on pose

$$R=\frac{1}{25}=0{,}04, \quad R_1=\frac{1}{289}=0{,}0034671;$$

et en effectuant les substitutions, on trouve, pour la quantité transmise, 0,917. D'où il résulte qu'on peut négliger les réflexions qui ont lieu aux surfaces de contact du verre et de l'eau, et ne tenir compte que des réflexions qui ont lieu aux surfaces d'entrée et de sortie.

Comme, pour tous les liquides, la quantité R_1 réfléchie à la surface qui les sépare du verre est très-petite, on arrive pour tous à une conséquence semblable.

NOTE

Sur la loi qui préside à l'irritation électrique des nerfs et sur la modification du courant musculaire par l'effet de la contraction;

Par M. Émile DU BOIS-REYMOND (de Berlin).

Lue à l'Académie des Sciences, le 8 avril 1850.

Dans une précédente Note, après avoir exposé la loi du courant musculaire, j'ai fait connaître la modification qu'éprouve cette loi par l'effet de la contraction. J'ai montré que cette modification consiste en ce que, à l'instant de la contraction, toutes les ordonnées de la courbe des intensités du courant musculaire subissent une réduction de leur grandeur proportionnelle à leur grandeur relative. La

loi reste donc, à proprement parler, la même qu'à l'état de repos du muscle; mais la valeur qui exprime la force électromotrice du muscle se trouve, à l'instant de la contraction, multipliée d'un coefficient plus petit que l'unité.

C'est là la manière dont se présentent les choses en n'étudiant le phénomène qu'à l'aide du galvanomètre. Mais j'ai dit à la fin de ma Note que je me réservais de communiquer à l'Académie des résultats ultérieurs obtenus en faisant usage, comme moyen rhéoscopique, non plus du galvanomètre, mais de la grenouille préparée convenablement. On arrive en effet par cette méthode, ainsi qu'on va le voir, à des aperçus tout nouveaux et d'une grande importance.

Avant d'entrer en matière, je demanderai à l'Académie la permission de lui rappeler en peu de mots la loi qui préside à l'irritation des nerfs par le courant électrique. J'ai communiqué cette loi à la Société de Physique de Berlin, dans sa séance du 8 août 1845.

Dans ce qui va suivre, j'appellerai *irritation nerveuse*, l'état du nerf qui, dans le nerf moteur, se traduit par la contraction du muscle, et, ainsi que cela doit évidemment se faire jusqu'à plus ample informé, je prendrai la force de la contraction pour mesure de l'irritation nerveuse qui l'a produite. Conformément à l'usage, nous nommerons de plus *intensité du courant* la grandeur d'action qui se mesure par l'effet électrodynamique à distance égale, ou par l'effet électrochimique produit dans l'unité de temps. Par *densité* du courant dans une section transversale donnée du circuit, nous entendrons, au contraire, le quotient de son intensité divisée par l'étendue de la section donnée.

Il est évident d'abord, et la remarque n'est pas nouvelle, que ce n'est pas de l'intensité du courant, mais bien de ce que nous venons de nommer sa densité dans le nerf à irriter, que dépend la grandeur de l'irritation produite.

Mais il n'est pas moins évident, en second lieu, que ce

n'est pas de la grandeur absolue de cette densité que dépend la grandeur de l'irritation. Ce ne sont au contraire que des variations de la densité, soit en plus, soit en moins, qui produisent des contractions, et les contractions qui en résultent sont d'autant plus fortes, que les variations de la densité à durée égale ont été plus grandes, ou qu'à grandeur égale elles ont été plus rapides.

Prenant pour abscisse le temps, et pour ordonnées les densités du courant dans le nerf à irriter, et ayant égard à ce qu'il y a pour la contraction un maximum qu'elle ne saurait dépasser, il en résulte que la grandeur de l'irritation nerveuse est une fonction de la dérivée de l'équation de la courbe des densités, fonction qui croît d'une manière continue avec l'accroissement de la variable, de zéro jusqu'à une certaine valeur positive ou négative de celle-ci. On voit donc que l'irritation électrique des nerfs est soumise à une loi semblable à celle qui préside à l'induction d'un circuit parcouru par l'électricité sur un circuit avoisinant, puisque la force électromotrice induite est, elle aussi, proportionnelle à la dérivée de l'équation de la courbe des intensités du courant inducteur.

La loi que je viens d'énoncer explique et rassemble, sous un seul et même point de vue, une multitude de phénomènes, soit incompris, soit épars jusqu'ici sans liaison aucune dans les annales de la science. Ainsi elle rend compte d'abord de la singularité que ce n'est qu'au début et à la fin du courant que le muscle entre en contraction, qu'il reste au contraire en repos durant la clôture du circuit. Elle fait comprendre pourquoi il n'est point nécessaire, pour obtenir la contraction d'ouverture, d'ouvrir en effet le circuit. Comme l'ouverture ne fait que produire la plus grande variation négative dont la densité du courant soit susceptible, il est clair qu'on pourra encore avoir une contraction, quoique moins intense, tout en laissant le circuit fermé, en dérivant simplement une partie du cou-

rant, ou en introduisant subitement dans le circuit une résistance considérable, ainsi que l'a fait voir M. Marianini. La précédente loi met encore en évidence pourquoi les plus légères traces d'électricité ordinaire produisent de si violentes secousses dans la grenouille. C'est que la tension de la source étant excessive en ce cas, la dérivée de l'équation de la courbe des densités dans le nerf acquiert une valeur très-considérable. Cette loi enseigne la manière dont il faut s'y prendre pour obtenir à l'aide du courant électrique une contraction continue, un véritable tétanos du muscle. Pour cela il n'y a qu'à maintenir la densité du courant dans le nerf dans des oscillations continuelles de sa valeur, en sorte que la dérivée de l'équation de la courbe des densités ne soit nulle que dans les instants où elle change de signe. Évidemment alors l'irritation devra être continue. Cette irritation continue sera la plus grande possible, quand on donnera à la courbe des densités la forme d'un peigne. Plus les dents du peigne seront effilées et serrées, et plus sera grande la valeur de la dérivée à chaque instant, plus le tétanos devra être intense. C'est ce que Volta avait déjà observé, et ce que bien d'autres ont vérifié après lui, sans en pénétrer la raison, et c'est cette méthode d'opérer qui m'a si bien servi dans les expériences où je cherchais à rendre continue la contraction, afin de mettre en évidence au galvanomètre, s'il était possible, une action électromotrice durant cet acte physiologique.

De toutes les conséquences qui découlent encore de la loi précédemment établie, je ne veux plus en mentionner qu'une. L'Académie a été plusieurs fois entretenue des efforts qu'un électrophysiologiste qui lui est bien connu a fait pour déterminer l'équivalent électrochimique de la force nerveuse développée par le courant électrique. Or la loi de l'irritation nerveuse telle que je viens de la donner fait ressortir de prime abord tout ce qu'il y a d'erroné dans cette idée de M. Matteucci.

En effet, l'équivalent électrochimique du courant est proportionnel à l'aire comprise entre la courbe des intensités, l'abscisse et deux ordonnées limites, tandis que la mesure de l'irritation nerveuse est donnée par l'intégrale prise entre les mêmes limites d'une fonction inconnue jusqu'ici de la dérivée de l'équation de la courbe des densités. Il est donc tout aussi peu loisible d'exprimer la grandeur de l'irritation nerveuse par l'équivalent électrochimique du courant qui l'a produite, que d'évaluer l'intensité du courant induit par l'action électrochimique du courant inducteur. Un courant constant produit dans l'unité de temps une action électrochimique définie en même temps que l'irritation nerveuse est absolument nulle, et quand on réveille l'action physiologique la plus intense en donnant à la courbe des densités la forme d'un peigne, l'action électrochimique peut se trouver réduite à une fraction minime, et, qui plus est, arbitraire de ce qu'elle était auparavant.

Je dirai, au reste, que je suis arrivé dans le cours de mes recherches à donner la théorie positive de l'irritation des nerfs par le courant électrique, théorie qui explique de la manière la plus satisfaisante la loi que je viens de faire connaître à l'Académie.

Voici maintenant à quel propos j'ai cru devoir commencer aujourd'hui par appeler l'attention sur cette loi.

Le galvanomètre, à la vérité, est un instrument éminemment propre à accuser la présence de courants électriques continus, ainsi que les variations de l'intensité de ces courants, lorsque ces variations durent un temps suffisamment long en comparaison avec une oscillation de l'aiguille. Mais s'agit-il de courants instantanés, ou bien de variations de l'intensité de courants continus extrêmement courtes par rapport à la durée d'une oscillation, soit que ces variations aient lieu isolément, soit qu'elles se répètent incessamment à des intervalles de temps plus ou moins courts, le galvanomètre alors cesse d'être d'un bon usage. En effet,

l'inertie de l'aiguille ne lui permettant jamais que de percevoir la somme de toutes les actions électrodynamiques exercées dans le passage du courant, et l'empêchant de suivre dans ses mouvements les inflexions rapides qu'on peut imprimer, dans un sens ou dans l'autre, à la courbe des intensités, le galvanomètre, en ce cas, ne se prête plus à des indications fidèles de ce qui passe à chaque instant dans le circuit dont il fait partie, et les courants instantanés, à moins d'être fort puissants, le traversent sans donner lieu à des effets facilement appréciables.

Or il résulte de la loi de l'irritation nerveuse par le courant, que la grenouille comme moyen rhéoscopique, loin de participer à ces inconvénients du galvanomètre, doit jouir au contraire des propriétés inverses, de manière à pouvoir remplir dans l'étude des courants les lacunes qu'y aurait laissées le rhéoscope électromagnétique. La grenouille est incapable, par le fait, de révéler la présence de courants d'intensité constante, ou bien d'accuser des variations lentes de courants continus. Mais sitôt que ces variations s'accomplissent avec une certaine vitesse, et que par là même elles commencent à échapper au galvanomètre, la grenouille alors entre en activité, et ses indications acquièrent d'autant plus d'énergie que les variations deviennent plus brusques. Par la même raison les courants instantanés impriment à la grenouille les plus fortes secousses, tout en laissant en repos, du moins en apparence, le système astatique le plus mobile. Pour rendre bien palpable cette différence capitale entre le galvanomètre et la grenouille, je rappellerai qu'une série continue de courants instantanés d'égale intensité, mais de sens contraire, laisse à zéro l'index du galvanomètre, tandis que la grenouille est tétanisée par les mêmes courants. Conséquemment, s'il n'est guère convenable de vouloir substituer la grenouille au galvanomètre dans l'étude de la présence, de la direction et de l'intensité des courants continus, il est d'autant plus juste d'y

avoir recours pour découvrir la présence de courants instantanés faibles et de variations rapides de courants continus à faible intensité.

Appliquons ces principes à l'étude du phénomène électrique, qui, d'après mes recherches, accompagne la contraction musculaire. En ne faisant usage que du galvanomètre, ce phénomène nous a paru consister en une réduction proportionnelle de toutes les ordonnées de la courbe des intensités du courant musculaire, réduction qui persisterait tant que dure le tétanos. Quant à ce qui se passe dans le circuit au moment d'une contraction unique et simple, nous n'avons pas encore pu le vérifier par l'expérience.

Qu'on s'imagine maintenant dans le circuit du galvanomètre un muscle disposé de manière à pouvoir être mis en contraction, en irritant son nerf moteur; ouvrons le circuit et introduisons-y à un endroit quelconque le nerf d'une grenouille rhéoscopique. Il se présente alors, en opérant la contraction du premier muscle, un spectacle bien digne d'attention. A chaque contraction de ce muscle, la grenouille rhéoscopique dont le nerf est traversé par le courant du muscle, se contracte également. Mais, ce qui d'ailleurs était facile à prévoir, cela n'a lieu que quand le muscle est placé dans le circuit de manière à ce que des deux extrémités du galvanomètre l'une soit appliquée à la coupe longitudinale, soit naturelle, soit artificielle, l'autre à la coupe transversale, soit naturelle, soit artificielle, du muscle. C'est la preuve que les contractions de la grenouille rhéoscopique proviennent, en effet, des variations d'intensité du courant musculaire du muscle stimulé directement à l'instant de sa contraction. Ces variations étant proportionnelles à la grandeur relative des ordonnées de la courbe des intensités du courant musculaire, elles n'acquièrent la grandeur suffisante pour secouer la grenouille rhéoscopique que dans le voisinage des maxima de la courbe.

Voilà donc la modification du courant musculaire par l'effet de la contraction rendue sensible jusque dans une seule contraction, quelque fugitive qu'elle soit, à l'aide de la grenouille rhéoscopique. A la vérité, ce mode d'opérer ne nous a rien appris relativement au signe de la variation de l'intensité du courant, mais il ne saurait subsister aucun doute à cet égard, d'après nos observations antérieures faites au galvanomètre.

Maintenant, on pourrait s'attendre à ce qu'en tétanisant le muscle soumis à l'irritation directe, la grenouille rhéoscopique ne présente que deux contractions, l'une au commencement, l'autre à la fin du tétanos, c'est-à-dire à l'instant où le courant musculaire éprouve la réduction de sa grandeur, et à l'instant où il reprend sa grandeur primitive. Toutefois, ce que l'on observe est bien plus extraordinaire. En effet, aussitôt que le premier muscle entre en tétanos, on voit la grenouille rhéoscopique également prise de tétanos et y persister tant que dure le tétanos du muscle stimulé directement. Cela prouve qu'en prenant le temps pour abscisse, et pour ordonnées les intensités du courant musculaire à chaque instant, la courbe des intensités n'éprouve pas dans le tétanos une inflexion continue, mais que cette courbe prend alors la forme d'un peigne. Prêtant simultanément attention à ce qui se passe au galvanomètre, on voit l'aiguille franchir le zéro et osciller de l'autre côté de ce point, comme je l'ai dit dans ma précédente Note. On en doit conclure que les dents de la courbe *pectiniforme* sont dirigées vers l'abscisse. Et, chose bien remarquable, ce phénomène ne se produit pas seulement quand le tétanos direct est d'origine électrique, c'est-à-dire qu'il provient lui-même d'une courbe pectiniforme des densités du courant dans le nerf à irriter, mais le tétanos secondaire s'observe alors même que la source de l'irritation directe ne paraît pas devoir être intermittente, comme dans le cas de l'intoxication par la strychnine. Il est impossible de ne pas

se rappeler à ce propos les observations que Wollaston et M. Paul Erman ont faites sur eux-mêmes concernant la nature intermittente des contractions tétaniques volontaires de leurs muscles. Il résulte enfin de ce que je viens de dire que l'on ne réussit pas, à moins d'autres procédés, à constater si, à l'instant de la contraction, les ordonnées de la courbe des intensités du courant musculaire rapportées au temps subissent simplement une réduction de leur grandeur, si elles s'évanouissent complétement, ou bien si elles changent de signe; en d'autres termes, si les dents de la courbe pectiniforme n'atteignent pas ou atteignent à l'abscisse, ou bien si elles descendent au delà. En effet, la grenouille rhéoscopique n'indique rien à ce sujet, et le galvanomètre ne mesurant que la somme des actions électrodynamiques, est tout aussi peu apte à décider entre ces différents cas possibles.

J'ai pu en revanche, à l'aide de certaines méthodes, reconnaître une autre propriété de la courbe pectiniforme des intensités du courant musculaire pendant le tétanos. Cette propriété consiste en ce que la courbe entre deux dents quelconques ne remonte pas tout à fait à la hauteur qu'elle avait entre les deux dents précédentes; en sorte que les extrémités des dents étant supposées alignées sur une parallèle à l'axe des abscisses, les dents deviennent toujours plus courtes à mesure que le tétanos se prolonge, et qu'après la cessation du tétanos, il subsiste encore dans le muscle une diminution de son courant qui ne s'efface que graduellement. La remarque n'était pas sans importance, puisque, comme tout le monde sait, un muscle tourmenté pendant un certain temps ne reprend pas sa longueur primitive à l'instant où l'on cesse de l'irriter.

Je terminerai en faisant observer que les expériences que je viens de communiquer à l'Académie contiennent l'explication du phénomène que M. Matteucci a découvert en 1842 et qu'il nomme *contraction induite*.

M. Matteucci étend le nerf d'une grenouille rhéoscopique au hasard sur les cuisses d'une grenouille préparée à la manière de Galvani. En réveillant, par un moyen quelconque, des contractions dans cette dernière, on voit la grenouille rhéoscopique se contracter. L'interposition d'une lame métallique ou d'une lame isolante intercepte la contraction. Le papier non collé et imbibé d'eau la laisse au contraire passer librement. Quoique M. Becquerel eût déjà déduit de ces faits que l'action du muscle contracté sur le nerf devait être de nature électrique, M. Matteucci crut devoir faire appel, pour expliquer le phénomène, à une force hypothétique d'induction nervomusculaire agissant à distance. Ce physicien, en effet, d'une part croyait avoir constaté que la soi-disant contraction induite avait lieu en interposant entre le muscle et le nerf des corps liquides quelconques même isolants, ce qui ne se serait pas accordé avec une origine électrique du phénomène; de l'autre, il n'avait jamais pu arriver à découvrir dans l'acte de la contraction la moindre trace d'un développement d'électricité. Cela n'est pas étonnant, puisqu'au contraire dans cet acte le courant musculaire subit une variation négative de sa grandeur, comme je l'avais fait voir dans le même temps où la découverte de M. Matteucci fut publiée.

Quand on projette au hasard sur les cuisses d'une grenouille le nerf de la grenouille rhéoscopique, il est bien naturel que ce nerf aille presque toujours toucher deux points de la surface du membre tels qu'il se trouve parcouru par un embranchement plus ou moins puissant du courant qui circule incessamment entre la coupe longitudinale et les coupes transversales naturelles de tous les muscles des deux cuisses. Conséquemment, les variations brusques que l'on fait subir au courant musculaire en excitant des contractions de la grenouille, devront se traduire avec plus ou moins de force et de régularité par des contractions de la grenouille rhéoscopique.

J'ai donné, dès 1844, cette explication de la contraction induite, que je préfère appeler *contraction secondaire* ou *dérivée*, dans le *Manuel de Physiologie* de mon illustre professeur M. Jean Müller, de Berlin. M. Matteucci a rejeté mon explication sans bien connaître les faits sur lesquels elle s'appuie; il est cependant très-facile de se convaincre de son exactitude. Pour cela, il n'y a qu'à répéter l'expérience de la contraction dérivée en se servant comme de muscle électromoteur, non plus d'une cuisse de grenouille, mais d'un seul muscle à formes plus ou moins régulières, renfermé entre des surfaces quelconques, soit naturelles, soit artificielles. On trouve alors que la contraction n'a lieu que tant que le nerf de la grenouille rhéoscopique touche en même temps la coupe longitudinale, soit naturelle, soit artificielle, et la coupe transversale, soit naturelle, soit artificielle, du muscle. La contraction, au contraire, ne s'obtient plus, du moins avec régularité, quand le nerf ne touche plus que l'une des deux faces hétérogènes du muscle. D'après cela, il ne paraît guère admissible que le phénomène en question dépende d'une autre cause que de celle que je viens d'indiquer à l'Académie.

DE L'EMPLOI DE L'HYDROGÈNE DANS LES ANALYSES DES SUBSTANCES MINÉRALES;

PAR M. L.-E. RIVOT,
Ingénieur des Mines, Directeur du laboratoire de l'École des Mines.

L'action réductive exercée par le gaz hydrogène sec, à une température plus ou moins élevée, sur plusieurs oxydes métalliques, peut être employée avec grand avantage pour séparer ces oxydes d'autres bases fixes, sur lesquelles le gaz hydrogène est sans action à toute température. Aux recherches déjà faites pour utiliser cette action, je pense devoir

ajouter les résultats de plusieurs séparations, de plusieurs analyses, difficiles par les procédés employés jusqu'à présent. J'ai pu séparer fort exactement, en employant l'hydrogène, l'oxyde de fer des terres, alumine, glucine, zircone; l'oxyde de fer de l'oxyde de chrome; l'oxyde d'étain de la silice.

J'exposerai d'abord la méthode de séparation, et les résultats que j'ai obtenus; j'indiquerai ensuite le procédé d'analyse auquel je me suis arrêté pour le fer chromé et l'oxyde d'étain naturel.

Séparation de l'oxyde de fer et de l'alumine.

Oxyde de fer et alumine. — Le procédé de séparation, indiqué dans les différents Traités d'analyse chimique, consiste à traiter le mélange pesé des deux oxydes par la potasse, soit par voie sèche au creuset d'argent, soit par voie humide, après dissolution dans un acide, à séparer l'oxyde de fer et à le bien laver à l'eau bouillante. Ce procédé est assez long et souvent peu exact, quand la potasse employée n'est pas parfaitement pure. La séparation des deux oxydes se présentant fort souvent dans l'analyse des substances minérales et des produits d'usines, j'ai cherché un procédé d'une application plus rapide et plus sûre. J'ai obtenu des résultats très-exacts en réduisant, par l'hydrogène sec, au rouge vif, le mélange pesé d'oxyde de fer et d'alumine, précipités par l'ammoniaque d'une dissolution acide, laissant refroidir dans l'hydrogène, et traitant ensuite par l'acide azotique très-faible et à froid le mélange d'alumine et de fer métallique; le fer se dissout très-facilement, tandis que l'alumine, longtemps calcinée, n'est pas attaquée.

Il suffira de peu de détails pour faire comprendre le mode d'opération.

L'oxyde de fer et l'alumine sont précipités ensemble par l'ammoniaque; le précipité est séché, séparé du filtre; le filtre est grillé, et les cendres sont réunies aux deux hydrates;

le tout est calciné dans un creuset de platine à une bonne température rouge. Le mélange des deux oxydes est porphyrisé et pesé exactement, puis placé dans une petite nacelle en porcelaine, également pesée, dans un tube de porcelaine disposé horizontalement dans un fourneau à réverbère. A l'une des extrémités est adapté un tube en verre effilé; par l'autre on fait arriver un courant lent d'hydrogène, desséché par son passage à travers un tube à chlorure de calcium et un flacon contenant de l'acide sulfurique monohydraté.

Quand l'air de l'appareil est bien complétement chassé, on chauffe progressivement le tube de porcelaine jusqu'au rouge vif, et l'on maintient cette température tant qu'on voit se déposer de l'eau sur les parois du tube de verre à l'extrémité de l'appareil. Dans toutes mes expériences, il ne m'a pas fallu plus d'une heure de feu pour arriver à la fin de la réduction.

On laisse alors refroidir le tube en continuant le courant d'hydrogène. Quand le tube est bien froid, on retire la nacelle et l'on pèse. La perte de poids indique l'oxygène du peroxyde de fer, et permet de calculer sa proportion dans le mélange. Toutefois il n'est pas à conseiller de s'arrêter à cette détermination : quand l'alumine est en forte proportion, et quand on n'a pas eu la précaution de faire toujours arriver le gaz très-lentement, un peu d'alumine a pu être entraînée par l'hydrogène, et, par suite, la perte de poids conduirait à une proportion un peu trop grande de peroxyde de fer.

Le mélange de fer métallique et d'alumine est mis en digestion pendant environ vingt-quatre heures, et à froid, dans l'acide azotique très-faible. Il faut employer l'acide pur ordinaire, étendu d'au moins trente fois son volume d'eau, ou mieux, de l'acide beaucoup plus étendu, ou de l'eau pure, et ajouter à différentes reprises de petites quantités d'acide azotique, de manière à maintenir une effervescence très-lente de gaz hydrogène; en opérant ainsi, on est

certain de dissoudre complétement le fer sans attaquer l'alumine. La dissolution du fer est achevée quand l'alumine a pris une couleur à peu près blanche.

On sépare l'alumine non dissoute par filtration. Dans la liqueur azotique, chauffée préalablement pour bien peroxyder le fer, on précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque.

On peut, de cette manière, peser les deux oxydes séparés.

Quand la proportion de l'alumine est très-faible, on est conduit à un résultat très-exact par la seule perte de poids du mélange dans l'hydrogène, considérée comme représentant l'oxygène du peroxyde de fer.

J'ai soumis à l'expérience les mélanges pesés exactement :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Alumine....	0,500	0,152	0,053
Peroxyde de fer....	0,500	0,427	0,526

J'ai obtenu les nombres suivants :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Perte de poids dans l'hydrogène...	0,156	0,132	0,1616
répondant à			
Peroxyde de fer...............	0,510	0,431	0,527

En pesant ensuite l'oxyde de fer et l'alumine, séparés par l'acide azotique faible, ainsi qu'il a été exposé plus haut, j'ai obtenu :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Alumine..........	0,492	0,148	0,052
Peroxyde de fer....	0,498	0,428	0,524

Il résulte de ces nombres, que la séparation des deux oxydes par le procédé indiqué est bien exacte ; que les deux oxydes peuvent être dosés rigoureusement en pesant directement le peroxyde de fer, et calculant l'alumine par différence ; et enfin que la perte de poids dans l'hydrogène

conduit à une proportion un peu trop forte de peroxyde de fer, quand la quantité d'alumine est un peu considérable, par suite de l'entraînement par le courant gazeux, et, au contraire, à un résultat bien exact, quand la quantité d'alumine est faible.

Je dois faire la remarque que, si l'on fait arriver l'hydrogène sur un mélange mécanique d'alumine et d'oxyde de fer, au lieu d'opérer sur le mélange des deux oxydes précipités par l'ammoniaque, l'alumine est bien plus facilement entraînée par le courant de gaz.

Pour calculer la quantité du peroxyde de fer, d'après la perte de poids dans l'hydrogène, j'ai pris pour équivalent du fer le nombre anciennement admis, 339. C'est celui auquel m'ont conduit deux expériences, faites avec le plus grand soin, par la rédnction, dans le gaz hydrogène, de 1 gramme de peroxyde de fer bien pur.

J'ai obtenu :

Fer métallique......	$0^{gr},6931$	$0^{gr},6935$

et la moyenne de ces deux nombres très-rapprochés conduit presque exactement au nombre 339 pour l'équivalent du fer.

Séparation de l'oxyde de fer et de la zircone.

Oxyde de fer et zircone. — La séparation de ces deux bases, par l'action réductive de l'hydrogène sur le peroxyde de fer, se fait avec la même facilité et la même exactitude que celle de l'oxyde de fer et de l'alumine. Le résultat obtenu par la pesée de la zircone est plus exact, parce que cette terre, moins légère que l'alumine, n'est pas sensiblement entraînée par le courant gazeux. On peut aussi, pour dissoudre le fer ramené à l'état métallique, employer de l'acide azotique moins étendu, parce que la zircone calcinée ne se dissout pas dans les acides.

J'ai soumis à l'expérience le mélange :

Peroxyde de fer......	$0^{gr},660$
Zircone.............	0,377

J'ai obtenu les résultats suivants :

Perte de poids dans l'hydrogène.......	$0^{gr},205$

correspondant à

Peroxyde de fer...................	0,667

Pesant ensuite la zircone et l'oxyde de fer, j'ai obtenu :

Zircone..............	$0^{gr},375$
Peroxyde de fer........	0,668

Ces nombres prouvent que la séparation des deux oxydes par le moyen proposé est bien exacte ; qu'on peut déduire la composition du mélange de la perte de poids résultant de l'action de l'hydrogène, considérée comme oxygène du peroxyde de fer.

Ce procédé de séparation est plus rapide et plus exact que ceux proposés jusqu'à présent.

Séparation de l'oxyde de fer et de la glucine.

Glucine et oxyde de fer. — Cette séparation, faite avec les mêmes précautions que celle de l'alumine et de l'oxyde de fer, conduit à des résultats tout aussi exacts. La glucine peut, comme l'alumine, être entraînée par le courant de gaz, quand sa quantité est considérable ; et, par conséquent, dans le cas de forte proportion de la glucine, on ne doit pas déterminer la composition du mélange seulement par la perte de poids résultant de l'action de l'hydrogène. Il faut dissoudre le fer métallique dans l'acide azotique étendu et à froid. L'acide à employer ne doit pas contenir moins de 30 parties d'eau pour 1 partie d'acide pur ordinaire.

J'ai soumis à l'expérience le mélange :

Peroxyde de fer........	$0^{gr},815$
Glucine...............	0,399

J'ai obtenu les nombres suivants :

Perte de poids dans l'hydrogène.	gr 0,249

correspondant à

Peroxyde de fer..............	0,812

En traitant ensuite le mélange de fer métallique et de glucine par l'acide azotique faible, j'ai trouvé :

Peroxyde de fer	gr 0,816
Glucine....................	0,397

Le procédé indiqué réussit donc aussi très-bien pour la glucine et l'oxyde de fer.

Je n'ai pas fait d'expériences pour la séparation de l'oxyde de fer de l'yttria et de la thorine.

L'action réductive de l'hydrogène sur les oxydes de cobalt et de nickel peut aussi être d'une application utile pour la séparation de ces oxydes de l'alumine.

Quand, dans une dissolution acide renfermant les oxydes de cobalt et de nickel avec de l'alumine, on précipite l'alumine par l'ammoniaque, le précipité retient une certaine proportion d'oxydes de cobalt et de nickel. On peut obtenir l'alumine bien pure en calcinant le précipité donné par l'ammoniaque, et le traitant par l'hydrogène sec, et ensuite, comme le mélange de fer et d'alumine, par l'acide azotique très-étendu et à froid, lequel dissout le cobalt et le nickel seulement.

Séparation de l'oxyde d'étain et de la silice.

Oxyde d'étain et silice. — L'action réductive de l'hydrogène sur l'oxyde d'étain peut être employée avec avantage pour la séparation exacte de l'oxyde d'étain et de la silice.

J'opère de la manière suivante :

Le mélange d'oxyde d'étain et de silice, fortement calciné et pesé, est placé dans une nacelle en porcelaine également pesée, dans un tube en porcelaine, comme dans l'ex-

périence expliquée précédemment. On fait arriver très-lentement l'hydrogène, afin que la silice ne soit pas entraînée par le courant gazeux, et l'on chauffe au rouge sombre seulement. La réduction de l'oxyde d'étain se fait très-rapidement. Après refroidissement dans l'hydrogène, le mélange d'étain métallique et de silice se présente sous forme d'une poudre grise, sans globules métalliques, à moins qu'on n'ait trop élevé la température, ou que l'oxyde d'étain ne soit à peu près pur. On pèse : la perte de poids donne l'oxygène de l'oxyde d'étain, et permet de calculer approximativement la composition du mélange. Cependant, comme la silice peut avoir été entraînée en petite quantité par le courant gazeux, il vaut mieux dissoudre dans l'eau régale l'étain métallique, peser la silice non dissoute, et, dans le cas où son poids ne correspond pas exactement à la quantité de silice calculée d'après la perte éprouvée par le mélange dans l'hydrogène, doser l'oxyde d'étain dans la dissolution régale. Le procédé qui m'a le mieux réussi dans ce dosage est le suivant : je sature les acides par l'ammoniaque; j'ajoute assez d'hydrosulfate d'ammoniaque pour dissoudre complétement l'étain; je décompose le sulfo-sel d'étain par l'acide chlorhydrique, ce qui donne le métal à l'état de sulfure. Le sulfure, bien lavé, est grillé avec précaution, et transformé en oxyde d'étain.

J'ai soumis à l'expérience les mélanges :

	I.	II.
	gr	gr
Oxyde d'étain	0,310	0,500
Silice	0,644	0,500

J'ai obtenu :

Perte de poids par l'hydrogène.	0,069	0,106

Calculant l'oxyde d'étain d'après ces nombres, j'aurais eu pour les compositions des mélanges :

	I.	II.
	gr	gr
Oxyde d'étain	0,324	0,509
Silice	0,630	0,491

Il y aurait eu une erreur notable et en plus sur les quantités d'oxyde d'étain.

En traitant par l'eau régale, et dosant l'étain par la méthode indiquée plus haut, j'ai obtenu :

	I.	II.
	gr	gr
Silice insoluble..............	0,636	0,496
Oxyde d'étain...............	0,307	0,497

Ces nombres prouvent que l'erreur commise, en considérant comme oxygène de l'oxyde d'étain la perte de poids par l'hydrogène, provenait de l'entraînement d'une petite quantité de silice par le courant de gaz. Dans le cas seulement où la quantité de silice est très-faible, on peut négliger son entraînement mécanique par le courant gazeux, et considérer comme oxygène de l'oxyde d'étain la perte de poids donnée par l'action de l'hydrogène. Quand la quantité de silice est un peu grande, il faut toujours doser l'étain, et calculer la silice par différence.

Minerai d'étain. — Les minerais d'oxyde d'étain peuvent être analysés très-rapidement par le moyen de l'hydrogène sec. Quand on chauffe progressivement jusqu'au rouge, dans un courant d'hydrogène sec, le minerai d'étain bien porphyrisé, l'oxyde de fer et l'oxyde d'étain sont réduits complétement. Le temps nécessaire à la réduction est d'environ une heure et demie pour 1 à 2 grammes de minerai. On laisse refroidir dans l'hydrogène, et l'on pèse; la perte de poids donne l'oxygène combiné au fer et à l'étain. En traitant la matière par l'eau régale, on dissout le fer et l'étain métalliques; la gangue du minerai reste inattaquée: on peut l'analyser par les moyens ordinaires (1).

(1) Dans le cas où la gangue est un mélange de quartz et de chaux fluatée, on peut l'analyser rapidement et avec une approximation bien suffisante par le procédé suivant :

Le mélange de quartz et de chaux fluatée bien porphyrisé et pesé est fondu au creuset de platine, avec huit fois son poids de carbonates de soude et de potasse. La matière est maintenue pendant une heure en fusion, et

Dans la dissolution de l'étain et du fer dans l'eau régale, on ajoute de l'ammoniaque pour saturer les acides, et un assez grand excès d'hydrosulfate d'ammoniaque pour dissoudre le sulfure d'étain. On laisse digérer pendant environ douze heures, puis on filtre. Le sulfure de fer, bien lavé avec de l'eau chargée d'hydrosulfate d'ammoniaque, est transformé en peroxyde de fer par les procédés connus. Le sulfure d'étain, en dissolution dans l'hydrosulfate d'ammoniaque, est précipité par le moyen de l'acide acétique et transformé en oxyde d'étain par un grillage fait avec les précautions convenables.

---

pendant ce temps on l'agite avec une spatule en platine; il faut d'ailleurs prendre les précautions ordinaires pour éviter le boursouflement trop fort résultant du dégagement de l'acide carbonique des carbonates alcalins.

La matière fondue est coulée en plaque mince sur une longue feuille de platine, puis mise en digestion dans l'eau. Sans cette précaution de couler en plaque mince, la désagrégation par l'eau ne se fait que lentement.

L'action des carbonates alcalins produit : silicates alcalins, fluorures alcalins et carbonate de chaux. La matière fondue contient en outre l'excès des carbonates alcalins.

L'eau dissout l'excès des carbonates alcalins, les silicates et fluorures alcalins, et laisse en résidu le carbonate de chaux provenant de la décomposition des fluorures de calcium. Ce carbonate de chaux est bien lavé à l'eau chaude, desséché au rouge sombre et pesé. D'après son poids on calcule la quantité de fluorure de calcium du mélange. On peut, comme vérification, doser la silice dans la dissolution alcaline.

J'ai soumis à l'expérience les mélanges :

	I	II.	III.
	gr	gr	gr
Fluorure de calcium.....	0,65	0,50	0,25
Quartz..................	0,35	0,50	0,75

J'ai obtenu les nombres suivants :

Carbonate de chaux......	0,817	0,636	0,318

Lesquels correspondent à :

Fluorure de calcium.....	0,642	0,494	0,247

Ces résultats présentent un degré d'exactitude bien suffisant pour les analyses, et surtout pour permettre de calculer les fondants nécessaires dans le traitement métallurgique des minerais.

M. Pache, ancien élève de l'École des Mines, a essayé le même procédé, et est arrivé à des résultats aussi satisfaisants.

Les poids du peroxyde de fer et du bioxyde d'étain indiquent les poids de fer et d'étain métalliques, rendus attaquables aux acides par l'action de l'hydrogène, tandis que la perte de poids du minerai, dans l'hydrogène, donne l'oxygène combiné aux deux métaux, et permet d'évaluer leur état d'oxydation.

Je donnerai maintenant les nombres que j'ai obtenus dans l'analyse du schlich d'étain de Piriac. Ce schlich renferme de l'oxyde d'étain en petits grains, un peu de fer oxydulé, quelques grenats et du quartz :

Poids du schlich soumis à l'action réductive de l'hydrog.	1,1795 gr
Perte de poids, en oxygène enlevé par l'action de l'hydrogène	0,1235
Poids de la gangue insoluble dans l'eau régale et ne contenant plus d'étain	0,5650
Fer dissous dans l'eau régale	0,1310
Étain dissous dans l'eau régale	0,3624

Ces nombres donnent pour le schlich d'étain la composition suivante. Pour 1 de schlich :

Fer	0,111
Étain	0,3081
Oxygène combiné	0,1047
Gangue	0,4790
	1,0028

Je ferai remarquer que le fer, l'étain et l'oxygène combiné, sont entre eux à peu près dans le rapport de :

4 équivalents de fer;
5 équivalents d'étain;
12 équivalents d'oxygène.

Je ne chercherai pas à en déduire une hypothèse pour la formule chimique de l'oxyde d'étain naturel; j'espère analyser prochainement plusieurs échantillons d'oxyde d'étain bien nettement cristallisé, et pouvoir déterminer l'état de combinaison du fer et de l'étain avec l'oxygène. Je n'ai

cité l'analyse précédente que pour montrer la rapidité avec laquelle on peut doser le fer et l'étain dans un minerai d'étain, en commençant par attaquer le minerai bien porphyrisé par l'hydrogène.

Séparation de l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome.

Oxyde de fer et oxyde de chrome. — Le procédé ordinairement employé pour la séparation de l'oxyde de fer et de l'oxyde de chrome est le suivant : à la dissolution chlorhydrique des deux oxydes on ajoute assez d'acide tartrique pour que, en saturant les acides par l'ammoniaque, il ne se forme aucun précipité; par l'hydrosulfate d'ammoniaque, on précipite alors le fer à l'état de sulfure : l'oxyde de chrome reste en dissolution. Pour doser le chrome, il faut évaporer à sec la dissolution tartrique, détruire cet acide par grillage, doser enfin l'oxyde de chrome à l'état de sesquioxyde Cr^2O^3.

Ce procédé est pénible et ne conduit pas à une séparation bien exacte. La méthode suivante me semble bien plus rapide et tout à fait rigoureuse. Elle est fondée sur ce que l'hydrogène réduit facilement au rouge l'oxyde de fer, et n'exerce aucune action sur l'oxyde de chrome.

Le mélange des deux oxydes précipités par l'ammoniaque, pesé après calcination, est traité, comme je l'ai indiqué précédemment, par le mélange d'alumine et d'oxyde de fer. Après refroidissement dans l'hydrogène, la matière contient : fer métallique et oxyde de chrome. La perte de poids est uniquement due à l'oxygène combiné au fer, et permet de calculer très-exactement la quantité de cet oxyde, et, par conséquent, la composition du mélange. Comme vérification, on peut traiter la matière par l'acide azotique faible et froid : le fer seul se dissout; on peut peser l'oxyde de chrome inattaqué, et précipiter par l'ammoniaque le peroxyde de fer de sa dissolution azotique. Ces deux dosages sont d'une exactitude très-remarquable.

J'ai soumis à l'expérience :

	I.	II.
	gr	gr
Oxyde de chrome...........	0,30	0,761
Oxyde fer.................	0,70	0,749

Les pertes de poids des mélanges dans l'hydrogène ont été :

	0,213	0,230

Elles correspondent à :

Peroxyde de fer............	0,705	0,7498

En traitant ensuite par l'acide azotique faible, pesant l'oxyde de chrome non dissous et précipitant l'oxyde de fer par l'ammoniaque, j'ai obtenu :

	I.	II.
	gr	gr
Oxyde de chrome.........	0,30	0,761
Oxyde de fer............	0,704	0,750

Ces nombres suffisent bien pour prouver que la séparation des deux oxydes et leur dosage sont parfaitement exacts.

Analyse du fer chromé.

Fer chromé. — Le minerai de fer chromé peut être analysé avec une grande exactitude par le procédé suivant :

Le minerai bien porphyrisé est placé, dans une nacelle en porcelaine, dans un tube en porcelaine traversant horizontalement un fourneau à réverbère, et soumis pendant quatre heures à un courant d'hydrogène sec à la température du rouge vif. Tout l'oxyde de fer est réduit (1). La perte de poids indique l'oxygène combiné au fer.

La matière traitée par l'hydrogène est mise en digestion pendant vingt-quatre heures dans l'acide azotique faible à une douce chaleur; cet acide dissout le fer métallique et

(1) Plusieurs chimistes ont avancé que le fer chromé n'est que partiellement attaqué par l'hydrogène; la réduction est difficile et lente, mais en quatre heures on peut ramener exactement tout le fer à l'état métallique, pourvu que le minerai soit bien porphyrisé.

une trace de chaux, mais est sans action sur l'oxyde de chrome, la silice, l'alumine et même la chaux.

Le peroxyde de fer est précipité par l'ammoniaque de sa dissolution azotique. La partie non dissoute dans l'acide est fondue au creuset d'argent avec un mélange de 1 partie nitre, 3 parties carbonate de soude, 3 parties potasse caustique. On maintient pendant une heure le mélange bien fondu au rouge naissant.

En traitant par l'eau chaude la matière refroidie, on dissout rapidement et sans résidu : la liqueur est colorée en jaune.

On ajoute à la dissolution aqueuse assez d'acide chlorhydrique pour la rendre franchement acide, puis on évapore à sec avec de l'alcool. On reprend par l'acide chlorhydrique; la silice reste non dissoute : la liqueur acide contient les chlorures de chrome, d'aluminium et de calcium.

Après filtration pour séparer la silice, on précipite par l'ammoniaque; le précipité contient : alumine, sesquioxyde de chrome et un peu de chaux. On le reçoit sur un filtre, on le sèche et on le calcine avec les précautions ordinaires, mais en ayant soin d'élever la température jusqu'au rouge vif vers la fin du grillage. Pour séparer la chaux entraînée, on traite par l'acide acétique très-faible et à froid le précipité fortement calciné; on réunit la liqueur acétique à la dissolution ammoniacale, on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, et l'on cherche si la liqueur renferme de la magnésie.

On pèse l'oxyde de chrome et d'alumine calcinés de nouveau, puis on traite ce mélange par l'acide chlorhydrique, qui dissout seulement l'alumine; on pèse l'oxyde de chrome non dissous; on précipite l'alumine par l'ammoniaque. Dans le cas où l'alumine serait accompagnée d'un peu d'oxyde de chrome dissous par l'acide chlorhydrique, il faudrait faire la séparation au moyen de la potasse.

Je n'ai pu encore analyser, par ce procédé, qu'un échan-

tillon de fer chromé de Baltimore. Le minerai est en grains cristallins, et très-brillants : une très-faible partie est attirable au barreau aimanté. Je l'ai séparée avant de commencer l'analyse; elle se composait de fer titané.

L'analyse m'a donné les nombres suivants :

Poids du fer chromé	$1^{gr},581$
Perte de poids par l'hydrogène	0,144
Peroxyde de fer précipité par l'ammoniaque de la dissolution azotique	0,475

La dissolution azotique renfermait en outre une trace de chaux. Il est à remarquer que la perte de poids $0^{gr},144$ correspond à la quantité de peroxyde de fer $0^{gr},4694$, presque égale à celle $0^{gr},475$, précipitée par l'ammoniaque; ce qui prouve que le fer reste dans ce minerai à l'état de peroxyde de fer.

Silice ou acide titanique	$0^{gr},035$

Je n'ai pas pu, sur cette faible quantité, distinguer avec certitude l'acide titanique.

Sesquioxyde de chrome	$1^{gr},002$
Alumine	0,030
Chaux	0,032

Le minerai ne contient pas de magnésie.

Ces nombres conduisent à la composition suivante pour 1 de minerai :

Peroxyde de fer	0,3004
Alumine	0,0196
Chaux	0,0202
Silice, acide titanique?	0,0221
Sesquioxyde de chrome	0,6337
	0,9960

Je ferai sur cette composition une seule remarque : l'oxygène du peroxyde de fer et de l'alumine est très-sensiblement la moitié de l'oxygène de l'oxyde de chrome. Je

compte analyser prochainement d'autres échantillons de fer chromé, et vérifier si ce rapport est constant

Plusieurs minéraux peuvent être analysés facilement au moyen de l'hydrogène sec; j'espère pouvoir bientôt compléter les observations précédentes, et déterminer avec quelque certitude la composition chimique d'un certain nombre de substances difficilement attaquables ou inattaquables par les acides.

ANALYSE D'UN MÉMOIRE INTITULÉ :

Recherches expérimentales et théoriques sur les figures d'équilibre d'une masse liquide sans pesanteur, deuxième série (1) ;

Par l'auteur du Mémoire, M. J. PLATEAU.

On sait que la surface libre d'un liquide en repos, quand elle a une étendue suffisante, est plane et horizontale, excepté vers ses bords; mais on sait, en même temps, que cette forme plane et horizontale est un effet de la pesanteur, et que, dans des limites resserrées, la surface libre peut affecter des formes très-différentes, parce qu'alors l'action de la pesanteur devient comparable à celle des attractions moléculaires. Tels sont les bords d'une surface liquide étendue; telle est encore la petite surface qui termine la colonne liquide dans un tube capillaire; celle d'une goutte liquide suspendue à un corps solide; celle d'un globule de mercure, etc. On comprend, d'après cela, que si les liquides n'avaient point de pesanteur, leur surface libre pourrait avoir, à l'état de repos, et sur une étendue quelconque, des formes tout autres que la forme plane et horizontale.

C'est aussi à quoi l'on arrive par le calcul. En effet, si l'on cherche, d'après les principes de la théorie de l'action capillaire, quelle est la condition générale à laquelle de-

(1) *Mémoires de l'Académie de Bruxelles*, tome XXIII.

vrait satisfaire, dans l'état d'équilibre, la surface libre d'une masse liqude; en supposant la gravité nulle, on obtient, pour l'expression de cette condition générale, la formule

$$\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C,$$

dans laquelle R et R' désignent les rayons de plus grande et de plus petite courbure de la surface en un même point, et C une constante, qui peut être positive, négative ou nulle. Or cette équation, qui exprime simplement que la somme des deux courbures principales est la même en tous les points de la surface, représente évidemment une infinité de surfaces diverses. Par exemple, on voit immédiatement qu'elle comprend la sphère, puisque, dans celle-ci, tous les rayons de courbure sont égaux; on voit de même qu'elle comprend le cylindre de révolution, car, dans ce dernier, R est constant, c'est le rayon du cylindre; et R' est partout infini, ce qui annule le second terme; elle comprend aussi le plan pour lequel R et R' sont tous deux infinis partout, mais rien n'indique la direction de ce plan, qui peut, par conséquent, être horizontal, vertical ou incliné d'une manière quelconque, etc.

Maintenant les physiciens savent, je pense, que j'ai donné, dans un premier Mémoire publié il y a quelques années (1), un procédé qui permet de détruire l'action de la pesanteur sur une masse liquide d'un volume considérable,

---

(1) *Mémoire sur les phénomènes que présente une masse liquide libre et soustraite à l'action de la pesanteur* (Mémoires de l'Académie de Bruxelles, tome XVI). Ce premier Mémoire, bien que portant un titre un peu différent de celui du Mémoire actuel, doit être considéré comme formant la première série de ces recherches. Il est presque purement expérimental, et l'on ne doit l'envisager que sous ce point de vue; à l'époque où je l'ai écrit, je n'avais pas encore étudié suffisamment la théorie de l'action capillaire, et il renferme à cet égard quelques petites erreurs; en outre, je m'y suis laissé entraîner à des comparaisons avec les faits astronomiques, faits qui ne peuvent avoir que des rapports fortuits avec les résultats de mes expériences.

tout en laissant à cette masse une complète libertéde prendre la figure que lui assignent les autres forces qi la sollicitent. Ce procédé, qu'il me soit permis de le rapeler ici, consiste à introduire une masse d'huile d'olive das un mélange d'eau et d'alcool dont la densité soit exactemnt égale à celle de l'huile employée. La masse demeure lors suspendue au sein du liquide ambiant, et se compor comme si elle était dépourvue de pesanteur. On pourra cnc, par ce moyen, se procurer le curieux spectacle de la rlisation matérielle de toutes les figures d'équilibre qui onviendraient à une masse liquide sans pesanteur et à'état de repos.

Avertissons ici que le vase qui renferme le mélaie alcoolique et la masse d'huile doit être formé de plaquele verre à glace assemblées dans un châssis métallique rectaıulaire; de cette manière, la figure d'équilibre produite t vue à travers des parois planes, et se montre sous sa ritable forme. Cela posé, revenons aux figures elles-mêms.

Veut-on, par exemple, obtenir la sphère? Il sufd'abandonner librement la masse d'huile dans le mélan alcoolique : elle prend alors exactement la forme sphéque, et l'on réalise ainsi sans peine une sphère liquide rfaite, ayant, je suppose, 1 décimètre de diamètre.

S'agit-il de produire le cylindre? On dispose lans le vase, deux disques minces en fer, égaux en dianre, et placés à une certaine distance l'un de l'autre, cme les bases d'un cylindre droit; on fait adhérer aux de faces solides qui se regardent une masse d'huile d'un vohe plus considérable que celui du cylindre qui aurait cemêmes faces pour bases; puis on enlève l'excès d'huile anoyen d'une petite seringue en verre, ou bien l'on augme graduellement la distance des deux disques, jusqu'à cae l'on atteigne la forme cylindrique. On peut, dans ceexpérience, substituer aux disques de simples anneaux fil de fer. J'ai réalisé ainsi des cylindres liquides parfaitsyant,

par exemle, 7 centimètres de diamètre et 14 de longueur.

Se proose-t-on la formation d'une figure liquide terminée par es surfaces planes? Veut-on, par exemple, avoir un polyère entièrement liquide à l'exception de ses arêtes? On suspd, dans le vase, une charpente en fil de fer représentant ensemble des arêtes du polyèdre dont il s'agit; puis on ait adhérer à la totalité de cette charpente une masse d'uile plus volumineuse que le polyèdre, et l'on enlève, came ci-dessus, l'excès de liquide, jusqu'à ce que les facele la figure soient devenues tout à fait planes. J'ai réalisé,e cette manière, un cube, des prismes, etc. Les arêtes dcube avaient une longueur de 7 centimètres.

Ces :périences sont fort simples; cependant, pour qu'ellesient un succès facile et complet, il faut écarter l'influee de deux causes perturbatrices qui altèrent l'égalité desensités du mélange alcoolique et de l'huile, et qui consiste dans une petite action chimique mutuelle de ces liquidet dans les variations de la température. On trouvera, ds mes deux Mémoires, tous les détails relatifs à ce sujet, asi qu'aux appareils et aux manipulations.

A l'eeption de la sphère, toutes les figures dont nous avons plé ci-dessus exigent, comme on voit, pour leur réalisati, l'emploi de systèmes solides auxquels on fait adhére masse d'huile. Ces systèmes ont pour effet d'obliger la face de la figure liquide à passer par certains contours : surface du cylindre, par exemple, s'appuie sur les circonfnces des deux disques; mais, à partir de la distance excessinent petite de ces contours où s'éteint l'action attractiva solide, la surface libre de la masse est uniquement ie par la condition générale rapportée plus haut; de sortue sa figure doit être comprise parmi celles qui satisfont ette même condition.

Seulent, comme la surface libre s'arrête aux contours solidesnt il s'agit, il en résulte que la figure liquide n'est pas colète, et que, pour la considérer dans son entier,

il faut prolonger, par la pensée, la surface libre au delà de ces mêmes contours. En effet, mathématiquement envisagée, une surface cylindrique s'étend à l'infini dans le sens de son axe, et conséquemment la surface de mon cylindre liquide ne constitue qu'une portion de celle de la figure complète. De même, au point de vue mathématique, un plan est illimité, et, par suite, les faces qui terminent mes polyèdres liquides ne sont que des portions des surfaces complètes auxquelles elles appartiennent.

Maintenant on conçoit qu'en variant la forme et la disposition des systèmes solides, on réalisera autant de figures d'équilibre différentes que l'on voudra; seulement, on n'en aura que des portions limitées, soit parce que, dans leur entier, toutes ces figures présenteraient, comme le cylindre et le plan, des dimensions infinies dans un ou plusieurs sens, soit pour d'autres raisons que je me propose d'examiner dans la troisième série de mon travail.

Avant d'aller plus loin, j'exposerai quelques nouvelles considérations qui feront comprendre toute la portée des résultats de mes recherches.

J'ai dit, au commencement de cette analyse, que la condition générale qui régit la surface libre de la masse liquide se déduit des principes de la théorie de l'action capillaire : en effet, les forces qui, dans mes expériences, déterminent la forme de cette surface, consistent dans l'attraction moléculaire du liquide pour lui-même, et dans l'attraction moléculaire mutuelle du liquide et du solide. Or ces forces sont aussi celles qui produisent l'incurvation des surfaces capillaires; seulement, une force étrangère, la pesanteur, se combine avec les deux autres pour déterminer la forme de ces dernières surfaces, et, comme je l'ai dit également, elle ne permet à ces mêmes surfaces de se développer que sous de très-petites dimensions. Il suit donc de tout cela que mes expériences réalisent, sur une grande échelle, des phénomènes de la même nature que ceux auxquels on a donné

précisément à cause de leur exiguïté, le nom de *capillaires*.

En second lieu, on sait que les géomètres ont trouvé, en fonction des rayons de courbure principaux R et R′ et d'autres quantités, les équations des surfaces capillaires, équations qui, lorsqu'on y introduit la condition que la pesanteur soit nulle, se réduisent nécessairement à celle de mes figures d'équilibre; on sait aussi que, pour interpréter ces mêmes équations des surfaces capillaires, il faut les mettre sous la forme différentielle, en y remplaçant R et R′ par leurs valeurs générales, mais qu'elles ne peuvent être intégrées que par approximation. De cette impossibilité d'une interprétation rigoureuse, et de la petitesse des surfaces qui rend bien difficile l'application de mesures exactes, il est résulté que la théorie de l'action capillaire, en ce qui concerne la forme des surfaces, est demeurée jusqu'ici presque sans autre vérification expérimentale que celle qui est donnée par le simple aspect des phénomènes. Or, quand l'action de la pesanteur est neutralisée, et que, par suite, on n'a plus à considérer que les différents cas de l'équation simple $\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} = C$, alors, comme on l'a vu par les exemples que j'ai cités, plusieurs surfaces se trouvent nettement définies sans qu'il soit nécessaire de changer la forme de l'équation; en outre, mise sous la forme différentielle, cette équation s'intègre dans plusieurs autres circonstances encore, et fait ainsi connaître rigoureusement de nouvelles surfaces; enfin, d'une autre part, les surfaces peuvent se développer sous de grandes dimensions, et, conséquemment, il devient facile de leur appliquer des mesures. On voit donc que mes procédés permettent d'obtenir une suite nombreuse de vérifications inattendues et précises de la théorie de l'action capillaire.

En troisième lieu, plusieurs géomètres se sont occupés des surfaces dont la courbure moyenne est constante; or il se trouve que l'équation de mes figures d'équilibre coïncide

avec celle de ces surfaces. Ainsi, les surfaces qui jouissent de la propriété que la courbure moyenne y soit la même en tous les points, sont aussi celles des figures d'équilibre qui conviendraient à une masse liquide sans pesanteur et à l'état de repos; elles ne sont donc plus simplement du domaine des mathématiques pures, et elles deviennent physiquement réalisables, du moins par portions, au moyen de mes procédés.

Enfin, en quatrième lieu, mes résultats offrent de nombreuses applications; ils conduisent, par exemple, à la théorie complète de certains phénomènes dont on n'avait point aperçu la liaison avec l'action capillaire, et qui étaient demeurés inexpliqués ou sans explication satisfaisante. J'ai développé, dans le mémoire actuel, une application importante de ce genre, et je me propose de faire connaître les autres dans les séries suivantes de mon travail. L'exposé sommaire de l'application dont il s'agit forme la dernière partie de cette analyse.

Je passe maintenant à l'examen de faits particuliers, parmi lesquels je me bornerai ici à rapporter les plus remarquables.

Premièrement, lorsqu'on a formé un polyèdre liquide (*voir* plus haut), si, appliquant vers le milieu de l'une des faces de ce polyèdre le bec de la petite seringue, on enlève graduellement de l'huile, on voit toutes les faces de la figure se creuser simultanément sans que le liquide se détache des fils de la charpente, et, si l'on continue l'opération, la figure finit par se réduire à un assemblage de lames liquides minces régulièrement disposées et dont chacune part de l'un des fils solides; cet assemblage présente parfois en son milieu une lamelle additionnelle. Le cube liquide, par exemple, donne lieu ainsi à un système de douze lames planes partant des douze arêtes solides et allant toutes s'attacher à une lamelle rectangulaire placée au milieu.

Secondement, j'ai dit que, pour la formation du cylindre liquide, on peut remplacer les disques par de simples anneaux en fil de fer. Dans ce cas, les bases de la figure sont nécessairement aussi des surfaces liquides; mais ces surfaces ne sont point planes : chacune d'elles constitue une calotte sphérique convexe. Je fais voir que ce résultat est d'accord avec la théorie, et, en outre, je démontre, également par la théorie, que le rayon des sphères auxquelles appartiennent les calottes dont il s'agit est double de celui du cylindre. D'après cela, on peut, connaissant le rayon du cylindre produit, trouver, par le calcul, la hauteur de ces mêmes calottes, puis mesurer directement cette hauteur dans la figure au moyen d'un cathétomètre, ce qui donnera une vérification numérique de la théorie. J'ai entrepris cette vérification pour un cylindre de $35^{mm},7$ de rayon; la hauteur des calottes, déterminée par le calcul, était, après avoir subi une petite correction provenant de ce que, dans le calcul, on suppose infiniment minces les fils qui forment les anneaux, égale à $9^{mm},41$, et la mesure au cathétomètre m'a donné en moyenne, dans une première expérience, $9^{mm},50$, et, dans une seconde, $9^{mm},61$. Les écarts, déjà bien petits entre ces valeurs et la valeur théorique, auraient sans aucun doute disparu si, dans ces expériences, j'avais mis plus de soin encore à éviter l'influence des causes perturbatrices.

Troisièmement, j'ai dit que j'avais formé des cylindres de 7 centimètres de diamètre et d'environ 14 centimètres de longueur. Les dimensions de mon vase ne me permettaient point de dépasser cette longueur; mais comme je désirais produire des cylindres pour lesquels le rapport entre la longueur et le diamètre fût plus considérable, j'ai employé des disques plus petits, et j'ai observé alors les faits suivants.

Le cylindre liquide conserve indéfiniment sa forme, si le rapport entre sa longueur et son diamètre n'est pas supérieur à une certaine limite comprise entre les nombres 3 et 3,6.

On peut encore, au moyen d'une petite manœuvre particulière, former un cylindre pour lequel le rapport soit égal à 3,6; mais ce cylindre ne persiste point : on le voit, après quelques instants, s'étrangler dans une partie de sa longueur et se renfler dans l'autre partie; l'étranglement et le renflement se prononcent de plus en plus, et enfin la masse se sépare en deux portions. Au delà du rapport 3,6, il devient impossible d'obtenir, par les mêmes procédés, la forme cylindrique; il y a toujours, avant que cette forme soit atteinte, altération spontanée de la figure liquide.

Maintenant, comme le cylindre est nécessairement une figure d'équilibre, quel que soit le rapport entre sa longueur et son diamètre, il faut conclure des faits ci-dessus que, lorsque ce rapport dépasse une certaine limite comprise entre les nombres 3 et 3,6, l'équilibre du cylindre est instable.

Je suis parvenu, par d'autres moyens, à réaliser des cylindres liquides ayant une longueur très-considérable relativement à leur diamètre, et j'ai reconnu qu'un semblable cylindre, abandonné à lui-même, se transforme spontanément en une série de sphères isolées égales en diamètre, également espacées, ayant leurs centres rangés sur la droite qui formait l'axe du cylindre, et dans les intervalles desquelles se trouvent des sphérules de différents diamètres, disposées aussi suivant l'axe de la figure.

Voici en quoi consiste essentiellement l'un des moyens dont il s'agit. Sur la surface d'une plaque de verre à glace horizontale, on pose d'abord un globule de mercure; puis deux fils de cuivre ayant un diamètre cinq à six fois moindre que celui du globule et rangés suivant la même ligne droite, mais de manière que le globule se trouve entre leurs extrémités en regard; enfin deux bandes droites du même verre, comprenant entre elles le globule et les fils, bandes que l'on rapproche jusqu'à ce qu'elles viennent toucher ces derniers. Le globule, comprimé ainsi latéralement entre ces bandes,

s'allonge des deux côtés vers les extrémités en regard des fils, et on le fait adhérer à celles-ci qui doivent être amalgamées; enfin on fait glisser les fils en sens opposés, de façon à les éloigner l'un de l'autre, et, avec des précautions convenables, on parvient à étirer la petite masse de mercure jusqu'à la convertir en un fil liquide ayant partout la même épaisseur que les fils solides auxquels il est attaché. Si cette épaisseur est suffisamment petite, si elle n'est, par exemple, que de 1 ou de 2 millimètres, le fil liquide est à fort peu près exactement cylindrique. Ce cylindre liquide, qui peut avoir une longueur centuple de son diamètre, conserve sa forme tant qu'il demeure emprisonné entre les bandes de verre; mais lorsqu'on enlève verticalement ces deux bandes à la fois, le cylindre liquide, libre de ses entraves, se transforme aussitôt en une série nombreuse de sphères, dans plusieurs des intervalles desquelles on trouve de très-petites sphérules déposées sur la plaque.

La transformation de ces cylindres de mercure s'effectue beaucoup trop rapidement pour que l'on puisse voir la manière dont se produisent les sphérules entre les sphères; mais, lors de la séparation en deux masses des cylindres d'huile dont j'ai parlé plus haut, il se produit aussi des sphérules, et les phénomènes s'accomplissent avec assez de lenteur pour être aisément observés. Ce qui se passe alors, joint aux résultats de la transformation des cylindres de mercure, me permet de décrire ainsi qu'il suit la marche totale de la transformation d'un cylindre liquide assez long par rapport à son diamètre pour fournir plusieurs sphères.

Le cylindre commence par se renfler graduellement sur des portions de sa longueur situées à égale distance les unes des autres, tandis qu'il s'amincit dans les portions intermédiaires, et la longueur des renflements ainsi formés est égale ou à fort peu près à celle des étranglements; ces modifications continuent à se prononcer de plus en plus en s'effectuant avec une vitesse accélérée, jusqu'à ce que les

milieux des étranglements soient devenus très-minces; alors, à partir de chacun de ces milieux, le liquide se retire rapidement dans les deux sens, mais en laissant encore les masses réunies deux à deux par un filet sensiblement cylindrique, puis celui-ci éprouve les mêmes modifications que le cylindre; seulement il ne s'y forme en général que deux étranglements qui comprennent, par conséquent, entre eux un renflement; chacun de ces petits étranglements se convertit à son tour en un filet plus délié qui se brise en deux points et donne naissance à une sphérule isolée très-petite, tandis que le renflement ci-dessus se transforme en une sphérule plus grande; enfin, après la rupture de ces derniers filets, les grosses masses prennent complétement la forme sphérique. Tous ces phénomènes s'accomplissent d'une manière symétrique par rapport à l'axe, de sorte que, pendant leur durée, la figure ne cesse pas d'être de révolution.

Je ferai remarquer en passant que c'est au même ordre de phénomènes qu'il faut rapporter la conversion en globules d'un fil de métal fondu par une décharge ou par un courant électrique; en effet, au moment de sa fusion, le fil constitue un cylindre liquide d'une grande longueur relativement à son diamètre.

Une suite d'expériences, dont la description occuperait trop de place dans cette analyse, me conduisent à reconnaître que la transformation des cylindres liquides est soumise à des lois déterminées. J'énoncerai ici les deux principales; mais auparavant j'indiquerai un terme particulier que j'aurai souvent à employer dans tout ce qui doit suivre.

Je nomme *divisions* d'un cylindre liquide les portions de ce cylindre dont chacune doit fournir une sphère, soit que l'on considère par la pensée ces portions dans le cylindre même avant qu'elles aient commencé à se dessiner, soit qu'on les prenne pendant la transformation, c'est-à-dire pendant que chacune d'elles se modifie pour arriver à la

forme sphérique. La longueur d'une division mesure, par conséquent, la distance constante qui, pendant la transformation, se trouve comprise entre les milieux de deux étranglements voisins. Cela posé, voici les deux lois dont il s'agit.

1°. Deux cylindres différents en diamètre, mais formés du même liquide, se divisent d'une manière semblable; c'est-à-dire que les longueurs respectives des divisions sont entre elles comme les diamètres de ces cylindres. En d'autres termes, la nature du liquide ne changeant pas, la longueur des divisions d'un cylindre est proportionnelle au diamètre de celui-ci;

2°. Si le liquide est du mercure, le temps compris entre l'origine de la transformation et l'instant de la rupture des filets est exactement ou sensiblement proportionnel au diamètre du cylindre. Cette loi s'applique aussi, très-probablement, à tout autre liquide fort peu visqueux, tel que l'eau.

Ces faits et ces lois concernant les cylindres liquides me conduisent à l'application dont j'ai parlé plus haut et qui consiste dans la théorie complète de la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires, constitution que Savart a si admirablement étudiée au moyen de l'expérience (1).

Avant de résumer ici cette théorie, je dois encore faire connaître un terme dont je me sers. Je nomme *forces figuratrices* les forces moléculaires qui donnent à une masse liquide une figure d'équilibre; celles qui produisent la transformation d'un cylindre sont donc des forces figuratrices, puisque cette transformation n'est que le passage à une autre figure d'équilibre.

Maintenant, considérons une veine liquide s'écoulant librement sous l'action de la pesanteur par un orifice cir-

---

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, année 1833.

culaire percé en mince paroi dans le fond horizontal d'un vase. Les molécules du liquide intérieur au vase qui affluent de tous les côtés vers l'orifice conservent encore, comme on sait, immédiatement après leur sortie, des directions obliques au plan de cet orifice, d'où résulte un rétrécissement rapide de la veine à partir de l'orifice jusqu'à une section horizontale que l'on désigne improprement sous le nom de *section contractée*. Arrivées à cette section, qui est peu éloignée de l'orifice, les molécules tendent à prendre toutes une direction verticale commune avec la vitesse correspondante à la hauteur du liquide dans le vase, et elles sont, en outre, sollicitées dans cette même direction verticale par leur pesanteur individuelle. Il résulte de là que, l'orifice étant supposé circulaire, la veine tend à constituer, à partir de la section contractée, un cylindre sensiblement parfait et d'une longueur quelconque; mais cette forme est modifiée, comme on le sait encore, par l'accélération que la pesanteur imprime à la vitesse du liquide, et le diamètre de la veine, au lieu d'être partout le même, va en décroissant plus ou moins à mesure que l'on s'éloigne de la section contractée.

Si les causes que je viens de rappeler agissaient seules, la veine se montrerait donc simplement de plus en plus effilée à mesure qu'on la considérerait plus loin de la section contractée, sans perdre ni sa limpidité, ni sa continuité. Mais il résulte des expériences rapportées plus haut, qu'une semblable figure liquide, dont la forme approche de celle d'un cylindre très-allongé, doit se transformer en une série de sphères isolées ayant leurs centres rangés sur l'axe de la figure. A la vérité, il s'agit ici d'un liquide soumis à l'action de la pesanteur; mais il est évident que, pendant la chute libre d'un liquide, la pesanteur ne met plus aucun obstacle au jeu des attractions moléculaires, et que celles-ci doivent alors exercer sur la masse les mêmes actions figuratrices que si cette masse était sans pesanteur et à l'état de

repos; c'est ainsi, par exemple, que les gouttes de pluie prennent, dans leur chute, la forme sphérique. Seulement, pour que la conclusion précédente fût tout à fait rigoureuse, il faudrait que toutes les parties de la masse fussent animées de la même vitesse, ce qui n'a pas lieu pour la veine; mais on comprend que, si cette différence peut apporter quelques modifications au phénomène, elle ne saurait empêcher la production de celui-ci.

Le liquide de la veine devra donc nécessairement arriver par degrés, pendant son mouvement, à constituer une série de sphères isolées.

Mais ce liquide se renouvelant continuellement, le phénomène de la transformation doit aller aussi en se renouvelant toujours. En second lieu, chaque portion du liquide commençant à être soumise aux forces figuratrices dès qu'elle fait partie du cylindre imparfait que tend à constituer la veine, c'est-à-dire dès l'instant où elle franchit la section contractée, et demeurant ensuite, pendant son trajet, sous l'action continue de ces forces, on voit que chacune des divisions de la veine doit commencer à se dessiner à partir de la section contractée, et descendre, emportée par le mouvement de translation du liquide, en se modifiant par degrés pour arriver à l'état de sphère isolée. Or il suit de là qu'à un instant donné, les divisions de la veine doivent se trouver dans une phase d'autant plus avancée de la transformation qu'on les considère à une distance plus grande de la section contractée, du moins jusqu'à celle où la transformation en sphères est complétement effectuée. De l'orifice à la distance où a lieu la séparation des masses, la veine doit évidemment être continue; mais à une distance plus grande, les portions de liquide qui passent doivent être isolées les unes des autres.

Si donc les mouvements du liquide, tant celui de translation que celui de transformation, étaient assez lents pour qu'on pût les suivre des yeux, on verrait la veine formée

de deux parties distinctes, l'une supérieure continue, l'autre inférieure discontinue. La surface de la première présenterait une suite de renflements et d'étranglements qui descendraient avec le liquide, en se renouvelant continuellement à partir de la section contractée, et qui, très-faiblement indiqués à leur origine près de cette section, se prononceraient de plus en plus pendant leur mouvement de translation, les renflements devenant plus saillants et les étranglements plus profonds ; enfin ces divisions de la veine, arrivant l'une après l'autre, dans leur plus grand développement, à l'extrémité inférieure de la partie continue, on les verrait s'en détacher, et achever aussitôt de prendre la forme sphérique. En outre, la séparation de chacune de ces masses serait nécessairement précédée de la formation d'un filet qui se résoudrait en sphérules de différents diamètres ; de sorte que chaque sphère isolée serait suivie de semblables sphérules. La partie discontinue de la veine se montrerait donc composée de sphères isolées de même volume et de sphérules inégales rangées dans les intervalles des premières, les unes et les autres étant emportées par le mouvement de translation, et se renouvelant sans cesse à l'extrémité de la partie continue.

Or on sait, depuis les belles observations de Savart, que telle est, en effet, précisément la constitution réelle de la veine. Seulement, dans les circonstances ordinaires, une cause étrangère, reconnue aussi par Savart, modifie plus ou moins la forme des divisions de la partie continue, et altère la sphéricité des masses isolées qui composent la partie discontinue ; mais Savart a donné les moyens de se garantir de cette influence.

Maintenant, le mouvement de translation étant trop rapide pour que les phénomènes qui se produisent dans la veine soient saisissables par l'observation directe, il doit résulter de là certaines apparences particulières. Rappelons ici que, lorsqu'un cylindre liquide se résout en sphère,

la vitesse avec laquelle la transformation s'effectue est accélérée, et commence, par conséquent, par être extrêmement petite. A cause donc de cette petitesse originaire, et de la rapidité du mouvement de translation dans la veine, les effets de la transformation graduelle ne pourront commencer à devenir notables qu'à une distance plus ou moins grande de la section contractée. Jusqu'à cette distance, le passage rapide des renflements et des étranglements devant l'œil ne pourra donner lieu à aucun effet sensible à la simple vue; de sorte que cette portion de la veine se montrera sous la forme qu'elle affecterait, si elle n'avait aucune tendance à se diviser. A partir de cette même distance, les renflements commençant à prendre un développement notable, la veine paraîtra aller, en s'élargissant, jusqu'à une autre distance au delà de laquelle le diamètre se montrera constant.

Telle est, en effet, comme l'ont encore montré les observations de Savart, la forme que présente, à l'observation directe, une veine soustraite à l'influence de toute cause perturbatrice.

Quant aux veines lancées dans des directions autres que la verticale, veines qui sont incurvées par l'action de la pesanteur, et, conséquemment, ne peuvent plus être comparées à des cylindres, je fais voir que le phénomène de la conversion en sphères isolées n'est pas le résultat d'une propriété appartenant exclusivement à la forme cylindrique, et qu'il paraît devoir se produire à l'égard de toute figure liquide dont une dimension est considérable relativement aux deux autres. Voici une expérience relative à ce cas. On suspend dans le mélange alcoolique un anneau en fil de fer ayant, je suppose, 7 centimètres de diamètre, et l'on fait adhérer à la totalité de cet anneau une masse d'huile insuffisante pour former une sphère qui l'enveloppe; la masse prend alors la forme d'une lentille biconvexe. Cela fait, on applique, au milieu de l'une des deux faces de cette lentille,

le bec de la petite seringue, et l'on aspire de l'huile, ce qui diminue de plus en plus l'épaisseur de la lentille. Mais quand cette épaisseur est devenue très-petite, la lentille se perce tout à coup dans son milieu, on voit le liquide se retirer rapidement dans tous les sens vers la circonférence métallique, et former, le long de celle-ci, un joli anneau liquide; or cet anneau, qui se trouve dans le cas dont nous nous occupons, ne persiste que pendant une ou deux secondes, après quoi il se résout spontanément en plusieurs petites masses adhérentes à différentes parties de l'anneau de fil de fer qui les traverse comme les perles d'un collier; ces masses sont à peu près sphériques, et le seraient évidemment tout à fait sans l'action du fil de fer. On comprend donc que, dans les veines courbes, il doit aussi se produire des divisions passant graduellement à l'état de sphères isolées, et que, par conséquent, la constitution des veines lancées, soit horizontalement, soit obliquement, doit être analogue à celle des veines lancées verticalement de haut en bas, conclusion qui s'accorde également avec les observations de Savart.

Revenons aux veines lancées verticalement de haut en bas. Deux conséquences découlent immédiatement de ma théorie. En premier lieu, les divisions se transformant pendant leur descente, il est clair que l'espace parcouru par une division pendant le temps qu'elle met à effectuer une partie donnée de sa transformation, sera d'autant plus grand qu'elle descendra plus vite, ou, en d'autres termes, que la charge, c'est-à-dire la hauteur du liquide dans le vase sera plus considérable; d'où il suit évidemment que, pour un même orifice, la longueur de la partie continue de la veine doit croître avec la charge; or c'est aussi ce que montrent les résultats des mesures prises par Savart.

En second lieu, puisque, d'après la seconde des lois que j'ai rapportées plus haut concernant les cylindres liquides, la transformation d'un cylindre est d'autant plus lente que le cylindre a un plus grand diamètre, le temps

qu'emploiera une division de la veine pour effectuer une même partie de sa transformation, sera d'autant plus long que la veine aura plus d'épaisseur; d'où il suit que, si la vitesse d'écoulement ne change pas, l'espace que parcourra la division pendant ce temps sera d'autant plus considérable que le diamètre de l'orifice sera plus grand; par conséquent, pour une même charge, la longueur de la partie continue doit croître avec le diamètre de l'orifice, et c'est encore ce que confirment les résultats des mesures de Savart.

Quant aux lois qui régissent ces variations de la longueur de la partie continue, Savart déduit de ses mesures, qui ont été prises sur des veines d'eau, que, pour un même orifice, cette longueur est à peu près proportionnelle à la racine carrée de la charge, et que, pour une même charge, elle est à peu près proportionnelle au diamètre de l'orifice. Or, par une suite de considérations dont l'exposé tiendrait ici trop de place, je démontre que ces deux lois sont des conséquences nécessaires de celles que j'ai trouvées pour les cylindres liquides.

Ainsi qu'on le sait, d'après le travail de Savart, la veine fait entendre un son soutenu, résultant principalement du choc périodique des masses isolées dont se compose la partie discontinue contre le corps sur lequel elles tombent, et l'on peut faire acquérir à ce son une grande intensité, en recevant la partie discontinue sur une membrane tendue. En comparant les sons ainsi produits par des veines d'eau sous différentes charges et avec des orifices de différents diamètres, Savart a reconnu que, pour un même orifice, le nombre de vibrations par seconde est proportionnel à la racine carrée de la charge; et que, pour une même charge, ce nombre est en raison inverse du diamètre de l'orifice. Or ces deux lois sont encore des conséquences nécessaires de ma théorie; c'est ce que je puis faire comprendre ici en peu de mots.

D'abord, en effet, la formation des divisions dans la

veine étant uniquement le résultat de la figure à peu près cylindrique de celle-ci, la distance entre les milieux de deux étranglements naissant l'un après l'autre à la section contractée, ou, en d'autres termes, la longueur d'une division naissante, sera indépendante de la vitesse d'écoulement ; d'où il suit que, si l'orifice demeure le même, le nombre de ces divisions naissantes, qui passeront, dans un temps donné, à la section contractée, sera proportionnel à la vitesse dont il s'agit, et, par suite, à la racine carrée de la charge. Mais chacune de ces mêmes divisions donne, plus bas, une masse isolée, et chaque masse isolée produit un choc contre la membrane; le nombre de ces chocs par seconde, et, conséquemment, le nombre de vibrations, sera donc proportionnel à la racine carrée de la charge.

En second lieu, il résulte de la première des deux lois que j'ai rapportées relativement aux cylindres, que la longueur d'une division naissante doit être sensiblement proportionnelle au diamètre de la veine à la section contractée, et, conséquemment, à fort peu près proportionnelle à celui de l'orifice. Or, si c'est la charge, et, par suite, la vitesse d'écoulement qui demeure la même, le nombre des divisions naissantes qui passeront, dans un temps donné, à la section contractée, sera évidemment en raison inverse de la longueur de ces divisions, et ainsi, d'après ce que je viens de dire, sensiblement en raison inverse du diamètre de l'orifice; il en sera donc de même du nombre de vibrations par seconde.

Ainsi, comme je l'ai avancé, les propriétés des cylindres liquides fournissent l'explication complète de la constitution des veines liquides lancées par des orifices circulaires, et elles rendent raison de tous les détails et de toutes les lois du phénomène.

Savart a fait connaître, dans son Mémoire, certaines modifications extrêmement remarquables qu'éprouve la veine sous l'influence des mouvements vibratoires commu-

niqués de l'extérieur au liquide. Je n'ai point donné la théorie de ces phénomènes, qui dépendent d'une cause étrangère ; mais, afin de ne point laisser de lacune en ce qui concerne la veine, je me propose de traiter ce sujet dans ma troisième série, et l'on verra alors que les phénomènes dont il s'agit s'expliquent également d'une manière complète.

RECHERCHES SUR LES BASES ORGANIQUES VOLATILES ;

PAR M. A.-W. HOFMANN.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

Anilides.

Dans mon Mémoire sur la mélaniline, j'ai établi que l'eau que pouvaient renfermer, même en minime quantité, soit l'aniline, soit le chlorure de cyanogène, exerçait une influence incontestable sur la réaction. L'aniline anhydre traitée par le chlorure de cyanogène, desséché sur le chlorure de calcium, est entièrement convertie en chlorhydrate de mélaniline. C'est ce que représente la formule suivante :

$$2\,(C^{12}H^7Az) + C^2AzCl = C^{26}H^{13}Az^3,\ HCl.$$

En précipitant la base au moyen de la potasse, on obtient une eau mère qui contient à peine des traces de matière organique.

Action du chlorure de cyanogène sur l'aniline en présence de l'eau.

Dans ce cas, l'eau mère, débarrassée de la mélaniline, dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires légèrement colorés, et dont la quantité obtenue se trouve en rapport avec la quantité d'eau qui existait dans le mélange. En traitant l'aniline par le chlorure de cyanogène hu-

mide (1), on obtient presque exclusivement avec le chlorhydrate d'aniline les cristaux précédemment indiqués, et la potasse ne précipite qu'une trace de mélaniline. Les cristaux aciculaires ne sont autre chose que l'urée anilique.

Urée anilique. — Carbamide. — Carbanilide.

La purification ne présente aucune difficulté. Le charbon animal et deux cristallisations dans l'eau bouillante suffisent pour décolorer complétement les cristaux.

On obtient aussi le même corps en ajoutant du cyanate de potasse à du sulfate d'aniline. Au bout de quelque temps la liqueur se trouble et se prend en une masse cristalline, dont on sépare l'urée par l'eau bouillante. Elle se dépose par le refroidissement.

Enfin on l'obtient encore en faisant arriver les vapeurs d'acide cyanique hydraté dans l'aniline anhydre. Il faut autant que possible refroidir les liqueurs; autrement il se forme, sous l'influence de la chaleur qui se développe, une combinaison nouvelle sur laquelle j'aurai occasion de revenir. Elle est insoluble dans l'eau.

Les analyses I et II correspondent à l'action du chlorure de cyanogène humide. L'analyse III se rapporte au produit obtenu par l'action de l'acide cyanique sur l'aniline.

I. $0^{gr},366$ de matière ont donné 0,824 d'acide carbonique et 0,199 d'eau.

II. $0^{gr},290$ de matière ont donné 0,659 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

III. $0^{gr},287$ de matière ont donné 0,645 d'acide carbonique et 0,159 d'eau.

IV. $0^{gr},294$ de matière ont donné 0,426 de platine.

(1) Il suffit pour cela de faire passer un courant de chlore dans une solution aqueuse d'acide prussique.

On en déduit :

	I.	II.	III.	IV.
C........	61,33	61,86	61,17	»
H........	6,04	6,15	6,15	»
Az.......	»	»	»	20,51

Ce qui correspond à la formule

$$C^{14}H^8Az^2O^2.$$

C^{14}..........	84	61,76
H^8..........	8	5,88
Az^2..........	28	20,58
O^2..........	16	11,78
	136	100,00

On se rend aisément compte de la formation de l'urée anilique. On a effectivement :

$$C^{12}H^7Az + H\,C^2AzO^2 = C^{14}H^8Az^2O^2,$$

ou bien

$$C^{12}H^7Az,\ HSO^4 + K\,C^2AzO^2 = C^{14}H^8Az^2O^2 + KSO^4,$$

et enfin

$$2(C^{12}H^7Az) + C^2AzCl + 2(HO) = C^{12}H^7Az,\ HCl + C^{14}H^8Az^2O^2.$$

L'échange du chlore contre de l'oxygène est assez remarquable. Il n'a pas lieu dans l'action du chlorure de cyanogène sur l'ammoniaque, car on n'obtient pas d'urée.

L'urée anilique n'est que fort peu soluble dans l'eau froide, mais très-soluble dans l'eau bouillante. Si la solution en est sursaturée, les cristaux en excès fondent et tombent à la partie inférieure du ballon sous forme d'une huile limpide. Ils se dissolvent également bien dans l'alcool et l'éther, et sont inaltérables même par une longue ébullition avec les alcalis et les acides étendus. J'ai souvent répété cette expérience dans le but de reproduire par ce moyen l'acide anthranilique, mais sans pouvoir y réussir.

En employant une solution concentrée de potasse, on

obtient de l'aniline, de l'ammoniaque et du carbonate de potasse.

L'acide sulfurique dissout l'urée anilique sans la décomposer. En chauffant, il se dégage de l'acide carbonique, il se forme du sulfate d'ammoniaque, et l'on obtient l'acide conjugué déjà étudié par M. Gerhardt. Une addition d'eau fait prendre le résidu en une masse cristalline rougeâtre qu'on purifie par un traitement à l'eau bouillante et au charbon animal. Un refroidissement ménagé permet d'obtenir de magnifiques cristaux rhomboédriques. On a

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2} + 3(H, SO^{4}) = C^{12}H^{7}AzS^{2}O^{6} + 2CO^{2} + AzH^{4}, SO^{4}.$$

0gr,426 ont donné, par la combustion avec un mélange de nitre et de carbonate de potasse, 0,583 de sulfate de baryte qui représente 18,75 pour 100 de soufre.

Or on a :

C^{12}..........	72	41,62
H^{7}..........	7	4,04
Az..........	14	8,09
S^{2}..........	32	18,49
O^{6}..........	48	27,76
	173	100,00

Ayant obtenu ce corps par l'action de l'acide cyanique hydraté sur l'aniline, j'étais porté à le considérer comme une urée. On a, en effet,

Urée...............	$AzH^{3}, HC^{2}AzO^{2}$
Urée anilique........	$C^{12}H^{4}, AzH^{3}, HC^{2}AzO^{2}$

Cette manière de l'envisager n'est pas confirmée par la réaction.

L'urée anilique ne présente plus de propriétés basiques. C'est en vain qu'on essaye de la combiner aux acides nitrique ou oxalique ou au bichlorure de platine. Mais il est une autre manière de l'envisager. On a, en effet,

$$C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2} = AzH^{2}, CO; C^{12}H^{6}Az, CO.$$

En d'autres termes, ce serait une combinaison double de carbamide avec son analogue dans la série anilique. J'ai déjà obtenu une semblable combinaison de l'oxamide avec l'oxanilide. La chaleur suffit pour opérer le dédoublement. La carbanilide est le principal produit de la réaction. La carbamide ne peut se constater que par l'intermédiaire de ses dérivés.

La matière soumise à l'action de la chaleur commence par fondre, puis dégage des torrents d'ammoniaque; la liqueur de la cornue se prend alors en une masse cristalline, puis se liquéfie et finit par passer à la distillation en élevant la température. En l'arrêtant à la fin du dégagement d'ammoniaque, le résidu cristallisé de la cornue se compose de carbanilide et d'acide cyanurique. Ce dernier est aisément séparé par l'eau bouillante; on évapore à sec, et en traitant par l'alcool on laisse l'acide et l'on s'empare de la carbanilide. Les caractères de l'acide cyanurique sont tellement tranchés, qu'il est inutile d'en faire l'analyse. On a

$$2\,(C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}) = 2\,(C^{13}H^{6}AzO) + C^{2}Az^{2}H^{4}O^{2}.$$

Carbamide. Carbanilide. Carbanilide. Urée.

$$6\,(C^{14}H^{8}Az^{2}O^{2}) = 3\,(AzH^{3}) + 6\,(C^{13}H^{6}AzO) + H^{3}C^{6}Az^{3}O^{6}.$$

Carbamide. Carbanilide. Carbanilide. Ac. cyanurique.

Carbamide. — Nitrocarbamide.

En étudiant l'action du chlorure de cyanogène sur la nitraniline, on obtient en même temps que la dinitromélaniline une matière neutre en longues aiguilles jaunes, solubles dans l'eau bouillante.

0gr,270 de matière ont donné 0,457 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

La formule

$$C^{14}H^{7}Az^{3}O^{6} = C^{14}\left\{\begin{matrix} H^{7} \\ AzO^{4} \end{matrix}\right\}Az^{2}O^{2} = AzH^{2},\,CO\,;\; C^{12}\left\{\begin{matrix} H^{5} \\ AzO^{4} \end{matrix}\right\}Az,\,CO$$

exige :

	Calculé.	Trouvé.	
C^{14}.........	84	46,40	46,10
H^7.........	7	3,86	4,16
Az^3........	42	23,22	
O^6.........	48	26,52	
	180	100,00	

L'équation suivante rend compte de la formation de ce produit

$$^{12}\left\{\begin{matrix}H^6\\AzO^4\end{matrix}\right\}Az) + C^2AzCl + 2HO = C^{12}\left\{\begin{matrix}H^6\\AzO^4\end{matrix}\right\}Az,\ HCl + C^{14}\left\{\begin{matrix}H^7\\Az^4\end{matrix}\right\}Az^2O^2.$$

itraniline. Chlorhydrate de nitraniline.

On obtient une combinaison analogue par l'action du chlorure de cyanogène sur l'iodaniline. Cependant je ne l'ai pas analysée.

Carbanilide.

Cette substance est à peine soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther. La solution alcoolique bouillante dépose par refroidissement de belles aiguilles satinées, souvent colorées en rougeâtre; mais on peut enlever cette teinte par un traitement au charbon animal. Elle est inodore, mais l'application de la chaleur lui fait répandre une odeur suffocante analogue à celle de l'acide benzoïque. Elle fond à 205 degrés centigrades, et distille sans altération; la carbanilide se forme, comme je l'ai déjà dit, dans la décomposition secondaire de l'urée anilique par la chaleur. L'aniline exposée à l'action d'une atmosphère de gaz chloroxycarbonique, se prend en une masse cristalline formée de chlorhydrate d'aniline et de carbanilide. Elle se comporte ainsi absolument comme l'ammoniaque : il se dégage en même temps beaucoup de chaleur :

$$2(C^{12}H^7Az) + 2(COCl) = C^{12}H^7Az,\ HCl + C^{12}H^6Az,\ CO.$$

Il suffit de traiter le produit brut par l'eau bouillante, qui dissout le chlorhydrate et laisse la carbanilide. On n'a plus qu'à lui faire subir une cristallisation dans l'alcool.

I. $0^{gr},427$ de matière ont donné 11,40 d'acide carbonique et 0,220 d'eau.

II. $0^{gr},332$ de matière ont donné 0,902 d'acide carbonique et 0,177 d'eau.

III. $0^{gr},301$ de matière ont donné 0,818 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

IV. $0^{gr},253$ de matière ont donné 0,681 d'acide carbonique et 0,132 d'eau.

V. $0^{gr},416$ de matière ont donné 0,383 de platine.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.
C........	72,81	73,90	73,91	73,31	»
H.......	5,72	5,90	5,92	5,82	»
Az.......	»	»	»	»	13,07

La formule

$$C^{13} H^6 Az O$$

exige :

C^{13}........	78	73,58
H^6.......	6	5,66
Az........	14	13,01
O.........	8	7,75
	106	100,00

Par l'ébullition avec l'acide sulfurique concentré, la carbanilide dégage de l'acide carbonique et forme de l'acide sulfanilique. Avec la potasse concentrée, ou par la fusion avec l'hydrate, on obtient du carbonate de potasse et de l'aniline qui distille. On opère le même genre de décomposition en exposant subitement à une haute température de la carbanilide humide.

Action de la chaleur sur l'hydrosulfocyanate d'aniline.

On le prépare aisément par la saturation directe. Je me procurais l'acide hydrosulfocyanique en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré. En évaporant la dissolution d'hydrosulfocyanate le sel se sépare en gouttes hui-

leuses qui ne tardent pas à se solidifier au fond du vase. Je n'ai jamais réussi à obtenir ce corps parfaitement incolore.

Il fond à une assez basse température, puis se met à bouillir en dégageant des torrents d'hydrogène sulfuré et de sulfhydrate d'ammoniaque; enfin on obtient une huile incolore qui se solidifie dans l'eau du récipient en une masse cristalline. Le résidu dans la cornue ressemble à une résine légèrement colorée. En procédant à une seconde distillation, le liquide se partagea en deux couches : la couche supérieure renfermait beaucoup d'hydrogène sulfuré et d'ammoniaque ; la seconde n'était autre chose que du sulfure de carbone pur. La matière cristallisée est l'analogue de la carbanilide avec remplacement de l'oxygène par le soufre, et se représente par la formule

$$C^{12}H^{6}Az, CS^{2}.$$

En conséquence je propose de lui donner le nom de *sulfocarbanilide*.

Cette décomposition est tout à fait analogue à celle que subit l'urée anilique. On a, en effet,

$$\underset{\text{Hydrosulfocyanate d'aniline.}}{2(C^{12}H^{7}Az, AC^{2}, AzS)} = \underset{\text{Sulfocarbanilide.}}{2(C^{12}H^{6}Az, CS^{2})} + \underset{\text{Sulfocyanure d'ammonium.}}{AzH^{4}, C^{2}AzS^{2}}.$$

Comme l'urée, le sulfocyanure d'ammonium ne peut exister à la température de la réaction, mais on peut en constater l'existence par l'examen de ses produits de décomposition. On sait par les expériences de M. Liebig que le sulfocyanure d'ammonium dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone ; qu'enfin il reste du mélam, que la chaleur dédouble en mellon et en ammoniaque.

J'essayai un autre mode de préparation. J'avais songé d'abord à un corps analogue au gaz chloroxycarbonique, mais dans lequel l'oxygène serait remplacé par le soufre; M. Kolbe a trouvé que le premier terme de l'action du

chlore sur le sulfure de carbone à une température élevée correspondait à la formule

$$CS, Cl.$$

La purification de ce corps étant fort difficile, j'essayai préalablement l'action directe du sulfure de carbone sur l'aniline.

Les deux corps se mêlent en toutes proportions. Au bout de quelques heures il se dégage de l'hydrogène sulfuré, et le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline qui n'est autre que la sulfocarbanilide. On a, en effet,

$$C^{12}H^7Az + CS^2 = C^{12}H^6Az, CS^2 + HS.$$

A la température ordinaire il faut plusieurs semaines; à l'aide de la chaleur, la réaction a lieu rapidement. On chauffe pendant un jour ou deux le mélange au bain de sable sur un bec de gaz; la présence de l'alcool favorise singulièrement l'opération. On débarrasse les cristaux de l'excès de sulfure de carbone en faisant bouillir quelques moments, et l'on purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool.

On sait qu'une solution alcoolique de sulfure de carbone saturée par l'ammoniaque, se transforme en sulfocyanhydrate d'ammoniaque. Ce dernier a une grande analogie avec la sulfocarbanilide, car on a

$$AzH^4, C^2S^2Az = C^2H^4Az^2S^2 = 2(AzH^2, CS).$$

On a de plus, pour en expliquer la formation, les équations suivantes :

$$AzH^3 + CS^2 = AzH^2, CS + HS,$$
$$C^{12}H^7Az + CS^2 = C^{12}H^7Az, CS + HS.$$

L'analyse du produit donne les nombres suivants :

I. $0^{gr},247$ de matière ont donné 0,621 d'acide carbonique et 0,120 d'eau.

II. $0^{gr},289$ de matière ont donné 0,725 d'acide carbonique et 0,136 d'eau.

III. $0^{gr},325$ de matière ont donné 0,812 d'acide carbonique et 0,154 d'eau.

IV. $0^{gr},459$ de matière ont donné $54^{cc},5$ d'azote à 21° et à la pression de $0^{m},7596$.

Pour doser le soufre, il convient de traiter préalablement la matière par l'acide nitrique fumant, lequel forme un produit de substitution qui n'est plus volatil. On peut alors employer le procédé de déflagration par le nitre et le carbonate de soude.

V. $0^{gr},380$ de matière ont donné 0,382 de sulfate de baryte.

VI. $0^{gr},498$ de matière ont donné 0,510 de sulfate de baryte.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III	IV.	V.	VI.
C....	68,47	68,42	67,95	»	»	»
H....	5,41	5,27	5,26	»	»	»
Az...	»	»	»	12,63	»	»
S....	»	»	»	»	13,67	14,04

La formule

$$C^{13}H^{6}AzS$$

exige :

C^{13}	78	68,42
H^{6}	6	5,24
Az	14	12,29
S	16	14,03
	114	100,00

La sulfocarbanilide n'est que peu soluble dans l'eau. Elle se dissout bien dans l'alcool et l'éther, et cristallise par le refroidissement en belles lames isolées. Sa saveur est amère; son odeur devient surtout sensible quand elle est chauffée. Elle fond à 140 degrés centigrades et distille sans décomposition.

Les acides et les alcalis étendus n'ont aucune action sur elle : concentrés, ils la décomposent. Avec l'acide sulfurique, il se dégage de l'acide sulfureux et du gaz carbo-

nique. Il reste une masse cristalline d'acide sulfanilique :

$$C^{12}H^6Az, CS + 2(HSO^4) = C^{12}H^7AzS^2O^6 + CO^2 + HS.$$

En fondant la sulfocarbanilide avec de la potasse solide, on obtient de l'aniline, du sulfure de potassium et du carbonate de potasse. Si l'on emploie une solution alcoolique de potasse, on obtient du sulfure de potassium et de la carbanilide :

$$C^{12}H^6Az, CS + KO = KS + C^{12}H^6Az, CO.$$

On peut remplacer par du protoxyde de mercure la dissolution de potasse ; il se produit du protosulfure noir et de la carbanilide. Les chlorure, bromure, iodure, cyanure de mercure, n'exercent aucune action sur la sulfocarbanilide.

SUR QUELQUES PHÉNOMÈNES DE DILATATION FORCÉE DES LIQUIDES ;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Licencié.

Si l'on remplit d'eau à la température de 28 ou 30 degrés un tube capillaire un peu fort, fermé par un bout et terminé de l'autre par une pointe effilée ; si l'on refroidit ce tube jusqu'à 18 degrés, de façon à y faire rentrer une certaine quantité d'air par la pointe ouverte ; si alors on le ferme et qu'on chauffe de nouveau jusqu'à 28 degrés, et graduellement au-dessus, au bout d'un certain temps l'air se dissout complétement. Si l'on refroidit à 18 degrés, température initiale à laquelle le tube renfermait à la fois du gaz et du liquide, on remarque que l'eau continue à occuper la totalité de la capacité intérieure, et conserve ainsi une densité invariable de 28 à 18 degrés. On peut même en abaisser encore davantage la température, en versant goutte à goutte de l'éther sur le tube. A ce moment, le moindre choc ou froissement, la moindre vibration fait reparaître à

l'instant, avec une sorte d'ébullition, un léger bruit et une secousse plus ou moins notable, le gaz dissous dans l'eau. Il se dilate rapidement, et a repris en moins d'une seconde le volume qu'il occupait d'abord à 18 degrés.

La dissolution s'opère à la chaleur de la main, pourvu que l'on ait soin de déplacer par des secousses les bulles gazeuses dans l'intérieur du liquide. Tant qu'il reste une trace de gaz non dissous, par le refroidissement il se redilate d'une manière continue sans produire le même phénomène. Si même, parmi un certain nombre de bulles, quelques-unes se sont dissoutes complétement sans qu'il en ait été de même de toutes, la dilatation par refroidissement porte tout entière sur celles qui subsistent, sans qu'il réapparaisse rien au point où se trouvaient les bulles dissoutes. Si on laisse les bulles au même point dans la partie effilée, on peut augmenter beaucoup la pression sans arriver à les dissoudre : ainsi des tubes remplis comme je l'ai dit ont pu être portés à 75 degrés sans que la bulle gazeuse cessât d'être visible ; or la pression dans ces conditions est de plus de 400 atmosphères. Tandis que la dissolution est complète en laissant au soleil des boules de verre soufflées contenant de l'eau et un peu d'air, ces boules étant évidemment incapables d'une résistance notable.

J'ai fait les mêmes observations avec les liquides suivants, choisis dans toutes les classes :

Eau ; dissolution aqueuse de sulfate de soude, de carbonate de soude, de sulfate de cuivre, d'acétate de plomb, de permanganate de potasse ; de sucre ; de soude concentrée ; de polysulfure d'ammonium ; de chlore, d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique, de gaz ammoniac ;

Dissolution chlorhydrique d'oxyde de carbone dans le protochlorure de cuivre ;

Acide nitrique fumant et ordinaire, sulfurique monohydraté, acétique, succinique, butyrique ;

Alcool absolu, ordinaire, salé ; éther absolu et ordinaire ; acétone ; liqueur des Hollandais ;

Essence de térébenthine; huile d'olive; créosote;

Sulfure de carbone; protochlorure et bichlorure de soufre; bichlorure d'étain; acide chlorochromique;

Brome.

Le mercure est le seul liquide avec lequel je n'ai pu réussir, tant en présence de l'air que dans le vide. Une bulle d'air reste plusieurs jours en présence du mercure sans se dissoudre, au moins complétement, et cela sous des pressions de 200 à 300 atmosphères, produites en détruisant pendant 8 ou 10 degrés la dilatation du mercure durant cet espace de temps.

Le phénomène est particulièrement facile à produire avec les liquides très-fluides. L'acide sulfurique offre quelques difficultés. Le gaz se dégage tantôt en nuage de bulles fines, tantôt en une ou deux bulles plus ou moins volumineuses. Le mode de dégagement paraît lié à la lenteur du refroidissement: plus il est prolongé, plus les bulles sont fines et uniformément répandues. Quelques liquides, notamment la lessive de soude et l'eau sucrée, peuvent être refroidis jusque vers zéro sans que le gaz reparaisse.

Il y a dans les observations que je viens d'exposer deux choses bien distinctes :

1°. Une sursaturation du liquide par le gaz produite sous l'influence de la pression, sursaturation qui se détruit par le choc ou les vibrations : on a de nombreux exemples de cet ordre de faits.

2°. Un état de dilatation forcée du liquide; celui-ci, en effet, un instant avant la vibration, remplit le volume que le gaz occupe un instant après conjointement avec lui, et ce volume est le même qu'occupait le liquide dilaté par une élévation de température de 8 à 10 degrés et davantage. Cet e dilatation forcée n'est pas une illusion résultant de la diminution de capacité du tube soumis, à sa surface extérieure seulement, à la pression atmosphérique : car la diminution de volume produite par cette cause n'est qu'une très-petite fraction de la dilatation du liquide pour un de-

gré d'élévation dans sa température. Le phénomène ne doit pas non plus être attribué à la variation de densité produite par la dissolution du gaz dans le liquide : car la quantité de gaz est très-petite relativement au volume du liquide, puisqu'elle correspond à la dilatation de celui-ci pour une dizaine de degrés, et de plus le liquide occupe, comme je l'ai dit, avant la vibration, précisément le même volume que le liquide et le gaz réunis occupent après. La variation de densité ainsi produite est énorme : pour l'eau elle est égale à $\frac{1}{420}$ de son volume à 18 degrés; pour l'alcool à $\frac{1}{93}$; pour l'éther à $\frac{1}{59}$, etc. Un semblable effet, pour se produire en sens contraire, exigerait une pression d'environ 50 atmosphères pour l'eau, 150 pour l'éther. C'est donc là un phénomène de dilatation forcée des liquides, phénomène très-général, comme le prouve la variété des liquides sur lesquels j'ai opéré. Il accompagne vraisemblablement toutes les sursaturations, mais à des degrés et dans des sens variables, sans pouvoir être toujours mis en évidence.

D'après le conseil de M. Regnault, j'ai cherché à séparer les deux faits et à produire la dilatation forcée du liquide dans le vide. Voici l'appareil que j'ai employé afin de remplir complétement les tubes avec des liquides rigoureusement purgés d'air, *Pl. II* (1).

Je prends une fiole de 1 litre, je la remplis aux trois quarts de liquide. Dans le bouchon s'engagent deux tubes, l'un à deux courbures dont le bout extérieur s'ouvre dans un ballon condenseur sous une couche du même liquide. L'autre tube, droit et très-court, reçoit la pointe d'un tube de verre épais, fermé par un bout et effilé de l'autre de façon à donner une longueur de 60 à 80 centimètres à sa pointe, laquelle est recourbée vers son milieu et descend jusqu'au

---

(1) A, tube à expérience;
B, fiole où l'on produit l'ébullition;
C, ballon condenseur.

fond du liquide contenu dans la fiole. On remplit de liquide le réservoir et la partie capillaire en y dilatant l'air, faisant bouillir le liquide rentré par refroidissement et chassant les dernières bulles d'air par la dilatation de la substance. Cela fait, on place un peu de coton dans le tube par lequel la pointe effilée plonge dans la fiole, et l'on coule sur le coton du plâtre gâché avec de l'eau. Quand le plâtre a pris, on chauffe le liquide de la fiole, on le maintient deux à trois heures en ébullition, puis on chasse par l'ébullition tout le liquide contenu dans le tube à expérience. Pour produire cette distillation sans explosion, on chauffe dans le tube le liquide tout entier jusqu'au voisinage de son point d'ébullition normal, puis on surchauffe seulement la partie capillaire à son point de jonction avec le réservoir; et l'on continue la vaporisation commencée en ce point, en chauffant toujours la couche supérieure du liquide. On n'a ainsi que des soubresauts d'ordinaire assez faibles. On répète cette opération six à huit fois, de quart d'heure en quart d'heure, sans que jamais l'ébullition s'arrête dans la fiole. On laisse enfin refroidir le liquide dans le tube à expérience, dont on abaisse par la vaporisation de quelques gouttes d'éther la température au-dessous de celle de l'atmosphère. On fait alors bouillir le liquide dans un point de la partie effilée, que l'on étire et ferme à la lampe en la chauffant le moins possible et dans les plus étroites limites, si la substance offre quelques chances de décomposition par la chaleur.

J'ai rempli ainsi des tubes d'eau et d'éther, et j'ai vu se reproduire le phénomène de la dilatation forcée. Il est peu marqué avec l'eau, mais extrêmement notable avec l'éther, plus peut-être qu'en présence de l'air. Le tube à eau, quand j'ai cassé sa pointe sous le mercure, n'a présenté absolument aucune trace de gaz; le vide qui se trouvait à sa partie supérieure s'est évanoui subitement. Une bulle d'air que j'y ai fait alors rentrer ne s'est pas dissoute sensiblement en quelques minutes. Dans le tube à éther, les premières

bulles d'air ainsi rentrées ont disparu presque instantanément.

Le phénomène se produit donc dans le vide aussi bien que dans l'air, et est indépendant de la sursaturation. Cette permanence de la densité des liquides dans un intervalle de température plus ou moins notable, me paraît due à l'adhésion du verre et du liquide : c'est une force qui s'oppose à la division de ce dernier, et qui ne peut être détruite que par l'augmentation de l'attraction moléculaire du liquide pour lui-même, augmentation produite sous l'influence du refroidissement.

Sur un procédé simple et sans danger pour démontrer la liquéfaction des gaz et celle de l'acide carbonique en particulier ;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT,
Licencié.

Dans ces derniers temps on s'est beaucoup occupé de la liquéfaction des gaz. On a cherché à l'obtenir par le refroidissement et par la pression, seuls ou combinés. M. Faraday, qui a fait les premières expériences décisives à ce sujet, et presque toutes les autres, produisait la pression en enfermant dans un tube de verre complétement clos les substances propres à dégager le gaz à liquéfier : celui-ci se comprimait lui-même à mesure qu'il se développait. C'est sur le même principe qu'est fondé l'appareil de Thilorier. On a encore comprimé les gaz, tant au moyen de pompes (protoxyde d'azote liquide, préparé en grande quantité par M. Natterer) qu'avec la presse hydraulique employée d'abord par Perkins. M. Pouillet a été ainsi jusqu'à 100 atmosphères ; mais ici la clôture absolue des vases est très-difficile à obtenir, et s'oppose à l'emploi de pressions plus considérables. M. Aimé, après Perkins, plongea les gaz au fond de la mer, et obtint 230 atmosphères : les phé-

nomènes ainsi produits demeurent fort incertains. Davy a eu l'idée de placer dans une partie des tubes le gaz, dans une autre un liquide très-volatil, séparant les deux par un index de mercure, puis de porter le liquide à l'ébullition. Thilorier, d'après le même principe, dans des expériences faites au laboratoire de M. Pelouze, joignit son réservoir à acide carbonique liquide avec un tube de verre plein d'hydrogène, puis il plongea le réservoir dans l'eau bouillante: le gaz fut réduit à $\frac{1}{411}$ de son volume initial. A ce moment, le mercure qui servait d'index filtra à travers le tube de fer. Ces divers procédés sont tous plus ou moins limités quant à la pression, et tous fort dangereux.

Pour produire sans péril des pressions n'ayant d'autres limites que celles de la résistance des vases, j'ai pensé à employer une méthode indiquée par les académiciens de Florence dans leurs recherches sur la compressibilité de l'eau. Ces savants remplirent d'eau deux boules réunies par un tube capillaire dont un index d'air occupait le milieu, puis ils chauffèrent l'une des boules, et y dilatèrent l'eau afin de comprimer, par l'intermédiaire de l'air, le liquide contenu dans l'autre. J'ai cru pouvoir appliquer ce procédé à la liquéfaction de l'acide carbonique et des autres gaz. Voici comment j'opère : je prends des tubes de verre d'une grande épaisseur, relativement à leur canal intérieur; je les fais fermer par un bout, remplir de mercure pur, sec et privé d'air; puis effiler de façon à rendre tout à fait capillaire leur extrémité ouverte, sans diminuer le rapport entre l'épaisseur et le diamètre intérieur, *fig.* 1, *Pl. II*.

Alors je chauffe le tube dans un bain d'eau, sa pointe ouverte engagée dans un courant du gaz que je veux comprimer. Le mercure se dilate, une partie ne tarde pas à sortir du tube. Quand la température du bain a atteint 50 degrés par exemple, je refroidis graduellement le tube jusqu'à 0; le mercure se contracte, et le gaz reprend la place du liquide sorti par la dilatation. Je retire alors la pointe du courant

gazeux, et je la ferme aussitôt en l'étirant à quelques millimètres de son ouverture. Le tube ainsi chargé est replacé dans le bain, dont on porte de nouveau la température à 50 degrés, puis graduellement au-dessus, et l'on observe l'état du gaz dans la partie capillaire placée en dehors du bain à la température ambiante.

Voici la disposition complète de l'appareil, *fig.* 2 :

A. Flacon renfermant du marbre sur lequel on verse de l'acide chlorhydrique à l'aide d'un entonnoir effilé, ce qui permet d'éviter la rentrée de l'air;

B. Dissolution de carbonate de potasse;

C. Acide sulfurique concentré;

D. Tube en U rempli de pierre ponce imprégnée d'une dissolution concentrée de carbonate de potasse;

E. Ponce imbibée d'acide sulfurique;

F. Tube d'où le gaz se dégage par le tube *cc* : la pointe du tube à expérience *p* s'ouvre dans l'intérieur du tube F, et y est fixée, ainsi que le tube *cc*, avec un peu de cire molle;

G. *mm* manchon où le tube TT est chauffé à l'aide d'un courant d'eau produit par les siphons *ss*, *s's'*.

On fait marcher le gaz une heure avant de chauffer. L'opération dure en tout trois à quatre heures.

Six millimètres cubes de gaz ammoniac ainsi comprimés, le bain étant à la température même où le tube ouvert était rempli de mercure, se sont condensés en un liquide nettement visible à la loupe, et que le moindre refroidissement du bain faisait disparaître.

Un tube de verre vert, rempli d'acide sulfurique concentré exempt de composés nitreux, a été refroidi de 50 à 15 degrés dans un courant de chlore sec, fermé, puis chauffé de nouveau. Un peu avant 50 degrés, le gaz s'est liquéfié; il y restait une bulle d'air.

Cent millimètres cubes d'acide carbonique dans un tube plein de mercure à 50 degrés, se liquéfient à 55 degrés, température du bain, si le tube est très-épais, sinon à

59 degrés (au-dessous, en versant sur la pointe quelques gouttes d'éther). La liquéfaction a été répétée un grand nombre de fois (une en présence de M. Pelouze), et le gaz renouvelé à plusieurs reprises : elle a toujours été totale. Les deux liquides, mercure et acide carbonique, arrivent au contact sans qu'il y ait trace de gaz étrangers. Cette expérience est parfaitement visible à l'œil nu : le liquide occupait une longueur de 15 à 16 millimètres. Son ébullition surtout, au moment où le bain se refroidit, est extrêmement nette. La partie qui contenait le gaz liquide, produit quand le bain était à 55 degrés, a été portée à 100 degrés, le tube étant chauffé à 58 degrés. A ce moment, malgré l'augmentation de la pression, le liquide occupait un volume double ou triple de celui qu'il avait à la température ordinaire, sans présenter la moindre trace de vaporisation partielle. Cette énorme dilatabilité de l'acide carbonique liquide a déjà été signalée par Thilorier.

Ces expériences n'offrent aucun danger : la seule précaution à prendre est de faire bien effiler les tubes dans les conditions susdites; alors ils se fendent toujours dans la partie élargie remplie de mercure, ce qui se fait sans aucune projection ni explosion. Il est d'ailleurs prudent de ne regarder la partie contenant le gaz, seul point explosif, qu'à travers une plaque de verre ou une large loupe à faible grossissement. Cette méthode fournit un moyen facile pour démontrer en petit la liquéfaction des gaz. Des tubes barométriques très-forts, et l'emploi d'acide sulfurique à défaut de mercure, suffisent parfaitement. L'emploi du microscope à gaz permettrait de montrer ces phénomènes dans un amphithéâtre.

J'ai essayé d'appliquer cette méthode aux gaz qui n'ont pu encore être liquéfiés. A cet effet, j'ai rempli trois tubes, l'un de bioxyde d'azote, le second d'oxyde de carbone, le dernier d'oxygène : les tubes étaient pleins de mercure à 50 degrés. Le bain porté à 60 degrés, le premier s'est fendu :

les deux autres à 70 degrés : il n'y avait aucune trace de liquéfaction. La rupture s'est faite en des points variables, une fois en dehors du bain. Elle a toujours eu lieu, comme la théorie l'indique, selon un plan passant par l'axe du cylindre. Les parois intérieures ne présentaient aucune trace d'écrasement de la couche superficielle. Le diamètre extérieur du tube à oxygène était de 40 millimètres, le diamètre intérieur de 3 millimètres, *fig.* 3. Ces tubes étaient faits en cristal violet de Clichy. D'après les limites trouvées par MM. Wertheim et Chevandier (*Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XIX), pour la résistance de cette espèce de cristal à la rupture, le tube précité n'a pu se fendre que par une pression d'environ 780 atmosphères, résultat un peu incertain, malgré l'homogénéité apparente et le recuit soigné de la matière.

Peut-être, en employant des tubes de verre vert assez épais pour permettre de pousser les pressions jusqu'à l'écrasement du verre, surtout avec le concours d'un refroidissement énergique, obtiendrait-on des résultats nouveaux par cette méthode. Une fois seulement, je me suis servi d'acide carbonique solide, dû à l'obligeance de M. Deleuil; la pointe du tube se recouvrit d'une couche de glace qui empêchait de voir à son intérieur. De plus le mercure trop voisin se congela, fit bouchon et détermina l'explosion de la pointe.

Si l'insuccès de cette méthode, qui permet d'obtenir des pressions presque indéfinies, se continue, il faudrait peut-être en conclure, comme M. Faraday l'a déjà indiqué dans son dernier Mémoire sur cette question, que la pression seule ne peut produire la liquéfaction dans certaines conditions de température. C'est une question que l'on pourrait éclaircir par l'étude des gaz déjà liquéfiés; on les introduirait liquides dans la pointe capillaire de l'appareil que j'ai décrit; on élèverait la température du gaz jusqu'à disparition totale dans un espace plus ou moins resserré, puis on dimi-

nuerait cet espace par la dilatation du mercure. Ou bien, ce qui est l'hypothèse la plus probable dans cet ordre d'idées, au voisinage de la densité du gaz liquide, la pression croîtrait avec une extrême rapidité; la densité, qui en est fonction, varierait comme l'ordonnée d'une courbe tendant vers son asymptote. Ou bien, peut-être, le gaz pourrait être réduit à un volume plus petit que celui qu'il occupe à l'état liquide.

MÉMOIRE SUR LES COMBINAISONS DÉFINIES DE L'IODE ET DU PHOSPHORE;

PAR M. BENJAMIN CORENWINDER,
Professeur de Physique à Lille.

On rencontre au début même de l'étude de la Chimie un certain nombre de combinaisons binaires qui ne présentent pas une composition définie, et n'ont pu être obtenues, jusqu'à présent, sous forme de cristaux. Tels sont, entre autres, les composés du chlore, du soufre ou de l'iode avec le phosphore. Ces lacunes sont assez regrettables, à mon avis, parce que l'examen de ces composés et l'étude de leurs propriétés devant être faits par l'élève qui débute dans la science, il est exposé par cela même à prendre tout d'abord une fausse idée des lois qui règlent les actions chimiques et les phénomènes des combinaisons.

Préoccupé du désir de combler ces lacunes, j'ai cherché à utiliser un liquide qui, pouvant dissoudre la plupart des métalloïdes, me faisait espérer d'obtenir par son intermédiaire leurs différentes combinaisons à l'état défini. Dans mon opinion, les chimistes se sont trop peu préoccupés, jusqu'à présent, de faire varier le milieu où s'opèrent les cristallisations. Nul doute que, lorsqu'on se souviendra davantage de ce fait, que ce n'est pas l'eau seule qui peut

servir de véhicule, atténuer la cohésion des corps et faciliter leurs actions réciproques, mais que beaucoup d'autres liquides jouissent de la même propriété, on arrivera certainement à enrichir la science d'un grand nombre de corps nouveaux qui pourront prendre leur place dans l'édifice des combinaisons régulières formées suivant les lois des proportions définies.

Le liquide que j'ai employé pour préparer ces différents composés est le sulfure de carbone. Ainsi j'ai remarqué qu'en mettant en contact une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone avec une pareille dissolution de phosphore, et soumettant le mélange à un grand refroidissement, on obtient de petits cristaux blancs-jaunâtres, qui fondent à une basse température, et présentent toutes les propriétés du sulfure de phosphore.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec dans du sulfure de carbone chargé de phosphore, le gaz est absorbé complétement. En continuant l'opération jusqu'à refus, et plaçant le produit dans un lieu frais, on obtient des cristaux d'une forme bien nette, blancs, présentant toutes les propriétés du chlorure de phosphore.

Lorsque, au contraire, on charge le sulfure de carbone de chlore à saturation, et qu'on y projette un fragment de phosphore, la réaction est des plus vives : le phosphore s'enflamme brusquement, et le liquide enflammé est lancé avec violence hors du vase où se fait l'opération. Cette expérience est très-propre à démontrer dans un cours l'action énergique que le chlore exerce sur le phosphore. Pour la produire, je prends un tube de verre de 1 à 2 décimètres de longueur, fermé à une de ses extrémités; j'y mets un peu de sulfure de carbone, que je sature de chlore sec, et j'y fais tomber avec précaution un fragment de phosphore; aussitôt la flamme est projetée à plusieurs mètres de hauteur.

Je fus conduit naturellement, dans cet ordre d'idées, à mettre en contact des dissolutions d'iode et de phosphore, et

j'obtins des produits remarquables par leur beauté. Ce sont eux qui ont été l'objet des recherches et des observations que je signale en ce Mémoire, me réservant de publier plus tard mes études sur les composés précédemment indiqués.

Les seules recherches que nous ayons sur les composés de l'iode et du phosphore sont celles de M. Gay-Lussac, publiées dans le beau Mémoire par lequel il a fait connaître les propriétés de l'iode et de ses combinaisons. (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, tome XCI, page 9.)

Cet illustre chimiste prépara, le premier, l'iodure de phosphore, en combinant ces deux corps dans un petit tube de verre, sous l'influence d'une faible élévation de température.

Avec 1 partie de phosphore et 8 d'iode, on obtient, dit-il, un composé rouge-orangé, fusible à 100 degrés environ, volatil à une température plus élevée;

Avec 1 partie de phosphore et 16 d'iode, une matière d'un gris noir, fusible à 29 degrés;

Avec 1 partie de phosphore et 24 d'iode, une matière noire, fusible en partie à 46 degrés.

Mes recherches m'autorisent à établir qu'il n'existe que deux combinaisons réelles de l'iode et du phosphore. Toutes deux se présentent avec une couleur rouge plus ou moins foncée. Quant aux produits qui affectent une couleur grise ou noire, ils ne sont, à mon avis, que des mélanges d'un excès d'iode avec le composé qui en renferme le plus, ainsi que je le démontrerai plus loin. Je vais d'abord faire connaître les propriétés des deux iodures définis, leur mode de préparation et les résultats de mes analyses.

Dès que je m'aperçus qu'il se produisait des cristaux dans une dissolution de sulfure de carbone où j'avais mis de l'iode et du phosphore, je cherchai à préparer ces iodures dans les rapports des équivalents chimiques. Je pris d'abord 1 équivalent d'iode pour 1 équivalentde phosphore, et, les faisant

dissoudre dans du sulfure de carbone, je soumis le mélange au refroidissement dans la neige. Il se forma bientôt des aiguilles d'un beau rouge orangé. Je décantai le liquide de cristallisation, je fis égoutter les cristaux, et je vis qu'au contact de l'air une légère déflagration se produisait à leur surface, sans altérer en rien ni leur forme, ni leur couleur. Cette première observation me fit penser que ces cristaux étaient baignés de phosphore. Pour m'en assurer, je plaçai le liquide mère dans une petite cornue, je le concentrai au bain d'eau; il passa à la distillation du sulfure de carbone parfaitement pur, et, quand le liquide fut amené à siccité, une très-vive ignition se produisit dans l'appareil, et le résidu se présenta sous forme cristalline, d'une couleur rouge parfaitement semblable à la couleur des cristaux. Ces faits me confirmèrent dans ma première opinion, que l'analyse vint justifier complétement.

Je pris 1 gramme de ces cristaux, je les mis avec de l'eau dans une éprouvette à laquelle j'avais adapté un appareil à chlore. Le chlore transforma tout le phosphore en acide phosphorique, qui fut dosé à l'état de phosphate ammoniacomagnésien, ou plutôt de pyrophosphate de magnésie.

Poids du pyrophosphate obtenu, $0^{gr},380$, équivalent à $0^{gr},107$ de phosphore.

En calculant le phosphore contenu dans la formule

$$I^2Ph,$$

on trouve $0^{gr},112$ pour 1 gramme d'iodure.

Iodure de phosphore (I^2Ph).

La préparation de ce corps n'offre aucune difficulté; il suffit de peser 1 équivalent de phosphore desséché, de le faire dissoudre dans du sulfure de carbone, et d'y ajouter 2 équivalents d'iode. Le liquide est d'un brun rougeâtre très-intense, il s'éclaircit peu de temps après, et présente alors une coloration d'un beau rouge orangé. Placé dans

la glace, ou seulement dans de l'eau froide, on le voit bientôt se troubler légèrement, et en quelques heures le vase se remplit de beaux cristaux, surtout si l'on opère sur une quantité un peu grande de matière.

Une opération faite dans les rapports suivants, m'a donné un bon résultat:

2gr,60 de phosphore,
20gr,34 d'iode.

En dissolution dans environ 60 à 75 centimètres de sulfure de carbone, les cristaux se présentent sous forme de prismes très-aplatis, flexibles, atteignent jusqu'à 3 ou 4 centimètres de longueur; leur couleur est d'un beau rouge orangé clair. Le liquide même, soumis à la concentration jusqu'à siccité, et à l'abri du contact de l'air, donne un dépôt de même couleur que les cristaux, sans résidu d'iode ni de phosphore. Le sulfure de carbone qui passe à la distillation est parfaitement pur.

Ces résultats ne me laissaient plus le moindre doute sur la constitution chimique de cet iodure. Toutes les propriétés des cristaux sont les mêmes que celles du résidu, le mode de décomposition par l'eau, le point de fusion, l'altération au contact de l'air. Néanmoins je fis de nouvelles analyses dont je vais indiquer les résultats.

Afin de dépouiller entièrement les cristaux du sulfure de carbone dont ils sont imprégnés extérieurement, je les soumis à la dessiccation dans un petit tube chauffé au bain d'eau, et traversé, à l'aide d'un aspirateur, par un courant d'air lent et modéré. Cette opération ne leur fit éprouver aucune altération, ni dans leur forme, ni dans leur couleur. J'en plaçai un poids déterminé dans une éprouvette avec une quantité convenable d'eau, et je transformai par un courant de chlore le phosphore en acide phosphorique, et l'iode en acide iodique. Le liquide ayant été concentré à sec, le résidu fut repris par l'eau, saturé par l'ammoniaque,

avec addition de chlorhydrate d'ammoniaque et de sulfate de magnésie.

Un gramme de cristaux a donné $0^{gr},405$ de pyrophosphate de magnésie, représentant en phosphore $0^{gr},114$.

La formule

$$I^2 Ph$$

exige $0^{gr},112$.

Une analyse du résidu sec m'a donné le résultat suivant :

$0^{gr},537$ ayant été traités par le chlore et le liquide concentré à sec, j'y ai ajouté du nitrate de fer pur contenant $0^{gr},500$ de métal; le tout a été précipité par l'ammoniaque, lavé à chaud, etc.

Poids du peroxyde et de l'acide phosphorique...	$0^{gr},840$
Poids du peroxyde fourni par $0^{gr},500$ de fer....	$0^{gr},714$
Acide phosphorique..............	$0^{gr},126$

Ce qui représente, en phosphore, $0^{gr},056$.

La formule

$$I^2 Ph$$

exige $0^{gr},060$.

Il est convenable, je pense, de donner à ce corps la dénomination de *protoiodure de phosphore*.

On doit remarquer que sa constitution moléculaire n'a pas d'analogie avec aucun des composés de la série du phosphore. Elle conduira naturellement les chimistes à rechercher les combinaisons $Cl^2 Ph$, $Ph O^2$, qui n'ont pas été obtenues jusqu'ici.

Les propriétés du protoiodure de phosphore sont les suivantes :

Il fond à la température de 110 degrés environ, lorsqu'il a été complétement dépouillé de toutes traces de sulfure de carbone. Le produit fondu est d'un beau rouge clair. En présence de l'eau il se décompose, et donne un dépôt de flocons jaunes, de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux. Pour le conserver, il faut le renfermer dans des tubes soudés à la lampe.

Ainsi que l'a déjà annoncé M. Berzelius dans son *Traité de Chimie*, on remarque que si l'iodure de phosphore contient ce dernier corps en excès, c'est-à-dire moins de 2 équivalents d'iode pour 1 de phosphore, sa décomposition par l'eau donne lieu à un dépôt de phosphore rouge. Pour s'en procurer rapidement, il suffit d'ajouter un peu d'iode à une dissolution de phosphore ordinaire dans le sulfure de carbone, d'abandonner le tout à l'évaporation spontanée, et de décomposer le résidu par l'eau; il est toujours mélangé d'un excès de phosphore blanc, que l'on peut séparer par le sulfure de carbone. Il y a probablement une limite où l'iode, pris en proportion convenable, déterminerait une transformation complète.

L'insolubilité du phosphore rouge dans le sulfure de carbone m'a fait penser qu'on obtiendrait facilement ce produit en exposant à l'irradiation solaire une dissolution de phosphore ordinaire dans ce liquide. L'expérience a justifié mes prévisions. Au bout de quelques jours d'insolation, on voit se déposer sur la paroi du vase exposée au soleil, une couche jaune-orangé qui rougit peu à peu; pour la détacher, il suffit de mettre dans le flacon quelques fragments de verre et d'agiter.

Il est bien entendu qu'en livrant ces résultats d'expériences, je ne préjuge rien sur la question de savoir si ces deux modifications du phosphore sont identiques, ni même si elles résultent toutes deux d'un état isomérique de ce corps. La question reste encore à étudier.

L'iodure de phosphore cristallisé peut être avantageusement employé pour préparer l'acide iodhydrique. Il suffit d'en placer quelques grammes dans un petit ballon muni d'un tube de sûreté pour éviter l'absorption, de les humecter avec un peu d'eau, et de chauffer modérément, pour obtenir aussitôt de l'acide iodhydrique avec la plus grande facilité. On sait qu'en présence de l'eau, l'iodure de phosphore se décompose, principalement en acide iod-

hydrique et acide phosphoreux; par l'action de la chaleur, le premier se dégage, entraînant un peu d'hydrogène phosphoré, provenant de la décomposition de l'acide phosphoreux.

Deutoiodure de phosphore, I^3Ph.

Si l'on met en contact dans du sulfure de carbone 1 équivalent de phosphore et 3 d'iode, on obtient une dissolution qu'il faut concentrer jusqu'à consistance assez épaisse et à l'abri du contact de l'air, pour avoir des cristaux par refroidissement. La cristallisation ne s'opère qu'à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin.

Ces cristaux ont une couleur rouge foncé et se présentent sous forme de lames hexagonales assez confuses. Ils sont très-solubles dans le sulfure de carbone; aussi faut-il avoir la précaution de les séparer du liquide qui les baigne dès qu'on cesse de refroidir. En les chauffant dans une petite cornue et au bain d'eau, pour volatiliser tout le sulfure de carbone, ils fondent et donnent un résidu qui se solidifie ensuite en masse de couleur grenat. Le liquide au sein duquel ils se sont formés, desséché dans les mêmes conditions, donne un résidu tout à fait pareil et jouissant des mêmes propriétés.

On ne parvient néanmoins à dépouiller cet iodure de toutes traces de sulfure de carbone qu'en le soumettant à l'action simultanée d'un courant d'air et d'une chaleur modérée (50 à 60 degrés environ). Il est alors susceptible de cristalliser par voie de fusion en prismes de fort grandes dimensions, même lorsqu'on n'opère que sur une faible quantité de produit. Dans ces conditions, on a le deutoiodure de phosphore I^3Ph parfaitement pur. Il est fort déliquescent et s'altère aussitôt qu'il a le contact de l'air humide. Son point de fusion est un peu inférieur à 55 degrés. Par l'action de la chaleur, il entre en ébullition et perd de l'iode, qui se volatilise. L'eau le décompose en acide iodhy-

drique, acide phosphoreux, et il se dépose des flocons jaunes orangés.

J'ai dosé le phosphore que contiennent les cristaux obtenus par la voie humide, après les avoir convenablement desséchés.

Un gramme de substance m'a donné 0,240 de pyrophosphate de magnésie.

Ce qui représente en phosphore, $0^{gr},069$.

La formule

$$I^2 Ph$$

exige $0^{gr},076$.

Une pareille analyse a été faite sur le résidu sec du liquide mère :

Un gramme a fourni 0,235 de pyrophosphate.

Ce qui représente en phosphore, $0^{gr},068$.

La formule

$$I^3 Ph$$

exige $0^{gr},076$.

La composition de cet iodure est donc $I^3 Ph$.

J'ai fait des recherches pour obtenir d'autres combinaisons de l'iode et du phosphore, elles m'autorisent à admettre qu'il n'existe de composés définis que ceux que je viens d'indiquer.

Avec 5 équivalents d'iode et 2 de phosphore, on obtient d'abord des cristaux de protoiodure, et, par des cristallisations successives, on trouve dans le dernier liquide mère les lames hexagonales du deutoiodure ; ce qui se justifie par l'équation suivante :

$$5I + 2Ph = I^2Ph + I^3Ph.$$

Avec 4 équivalents d'iode et 1 de phosphore, on a un liquide noir sous une forte épaisseur ; par refroidissement dans un mélange de glace et de sel marin, il se dépose d'abord des cristaux d'iode pur. Concentrant le liquide au

bain d'eau, il passe à la distillation du sulfure de carbone chargé d'iode; et la deuxième cristallisation fournit encore de l'iode imprégné d'iodure. Enfin, à la troisième cristallisation, on obtient le deutoiodure en lames hexagonales qu'il suffit de laisser égoutter un moment pour le voir apparaître avec sa forme particulière et sa couleur caractéristique.

Avec 5 équivalents d'iode et 1 de phosphore, les résultats sont tout à fait les mêmes, la quantité d'iode qui se dépose en premier lieu est nécessairement plus considérable.

Ces faits m'autorisent à conclure que les combinaisons auxquelles on a attribué une couleur grise ou noire, ne sont pas des combinaisons définies, mais de simples mélanges de deutoiodure ($I^3 Ph$) avec des quantités variables d'iode.

J'aurai ultérieurement l'honneur d'entretenir l'Académie des autres recherches que j'ai entreprises et auxquelles j'ai été conduit dans la voie nouvelle où je suis engagé. Des essais préliminaires m'autorisent à penser que l'emploi du sulfure de carbone pour obtenir des composés réguliers pourra être mis à profit dans la chimie organique, surtout pour opérer diverses combinaisons de l'iode, qui ne sont pas encore connues.

En résumé, je crois avoir démontré dans ce travail :

1°. Qu'il n'existe de combinaisons de l'iode et du phosphore que les suivantes :

$I^2 Ph$ protoiodure;
$I^3 Ph$ deutoiodure;

2°. Que certains iodures, autres que ces derniers, et dont l'existence est consignée dans presque tous les Traités de Chimie, n'ont pas de réalité et ne sont que de simples mélanges.

NOTE

Sur plusieurs combinaisons nouvelles de l'ammoniaque avec les cyanoferrures, et en particulier avec le cyanoferrure de nickel;

PAR M. ALVARO REYNOSO.

Lorsqu'on verse un excès d'ammoniaque sur le cyanoferrure de nickel récemment précipité et humide, on le voit d'abord se dissoudre, changer de couleur, et presque aussitôt produire un précipité composé d'une multitude d'aiguilles très-fines et d'une couleur violacée. Pour avoir ce composé sec, afin d'en pouvoir faire l'analyse, nous avons rencontré de grandes difficultés; ce composé étant d'une extrême instabilité, il suffit de l'exposer à l'air pour le décomposer en cyanoferrure de nickel et en ammoniaque qui se volatilise. Il était presque évident qu'un courant d'air sec ou d'autres gaz en opéreraient la décomposition. En effet, il s'est décomposé, et il est resté dans le tube du cyanoferrure de nickel. En faisant passer un courant d'ammoniaque sec à travers un tube contenant une certaine quantité de ce sel, nous n'avons pu le dessécher, quoique l'expérience ait duré trois jours.

Voici comment nous avons pu obtenir le cyanoferrure de nichel ammoniacal. Nous avons préparé une quantité assez considérable de ce sel, et, après l'avoir bien lavé avec de l'eau contenant de l'ammoniaque, nous l'avons laissé exposé à l'air libre, pendant deux jours, sur un filtre. La partie qui était en contact avec l'air était complétement décomposée; mais nous avons trouvé au centre du filtre le sel non décomposé sous la forme d'aiguilles très-rapprochées les unes des autres, d'une couleur bleue violacée. Ce composé ainsi devenu sec acquiert plus de stabilité; abandonné à l'air, il ne se décompose plus; mais, soumis à une température de 100 à 150 degrés, il se décompose, abandonne

de l'eau et de l'ammoniaque. Le résidu n'est pas cependant du cyanoferrure de nickel, car il laisse dégager de l'ammoniaque et du cyanhydrate d'ammoniaque par une plus grande élévation de température, et il reste des carbures de nickel et de fer pyrophoriques, qui s'enflamment en pétillant et brûlent à l'air comme une fusée.

Si, au lieu de soumettre le sel sec à l'action de la chaleur, on fait bouillir le sel humide avec de l'eau, il se décompose en cyanoferrure de nickel, en eau et en ammoniaque. Le cyanoferrure de nickel ainsi obtenu est parfaitement pur, et le moyen de le préparer est le seul qui le fournisse exempt de cyanure de potassium. En effet, il est pour ainsi dire impossible de le débarrasser de cyanoferrure de potassium quand on le prépare en précipitant un sel de nickel par du cyanoferrure de potassium; même après qu'il a été lavé pendant plusieurs jours avec de l'eau chaude, il laisse des cendres alcalines. Il n'est pas nécessaire de le faire bouillir avec de l'eau; à la température ordinaire, la décomposition du cyanoferrure de nickel ammoniacal s'effectue déjà, seulement elle est beaucoup plus longue.

Les acides faibles s'emparent de l'ammoniaque sans attaquer le cyanoferrure de nickel mis en liberté, les acides concentrés décomposent le cyanoferrure de nickel à la manière ordinaire.

La potasse dégage de l'ammoniaque, produit un précipité d'oxyde de nickel et du cyanoferrure de potassium.

Le cyanoferrure de nickel ammoniacal se prépare, comme nous l'avons déjà dit, directement, en versant de l'ammoniaque sur le cyanoferrure de nickel récemment précipité et humide. On peut aussi le préparer en versant du cyanoferrure de potassium dans une dissolution de nickel contenant beaucoup d'ammoniaque, ou en faisant agir le sel de nickel en dissolution sur un mélange d'ammoniaque et de cyanoferrure de potassium. Dans tous les cas, les aiguilles du sel sont d'autant plus belles qu'elles se sont formées plus

lentement, c'est-à-dire quand il y avait beaucoup d'ammoniaque, et que la dissolution était par conséquent très-étendue.

L'analyse de ce sel a conduit à la formule

$$2\,NiCy,\ FeCy,\ 5\,AzH^3,\ 4\,HO.$$

Cyanoferrure de nickel biammoniacal.

En versant du cyanoferrure de potassium dans une dissolution de nitrate de nickel ammoniacal, on obtient un précipité blanc-verdâtre qui, après avoir été bien desséché, se montre en masse verte très-foncée qui devient blanche par la pulvérisation. Il happe à la langue et est complétement insipide. Ce corps est complétement insoluble dans l'eau, et tout à fait inaltérable par ces véhicules. Les acides faibles agissent sur lui de la même manière que sur le sel précédent; cependant il se détruit moins facilement.

L'ammoniaque le dissout et le transforme en cyanoferrure quintiammoniacal.

La chaleur le décompose en dégageant de l'ammoniaque, du cyanhydrate d'ammoniaque, et laissant un carbure qui brûle en fusant.

Ce sel se combine ou plutôt se mélange avec le cyanoferrure de cuivre ammoniacal, en produisant un précipité d'une belle couleur fleur de pêcher; la meilleure manière d'obtenir ce précipité consiste à précipiter par le cyanoferrure de potassium, un mélange de nitrate de nickel ammoniacal et du nitrate de cuivre ammoniacal.

Cyanoferride de nickel biammoniacal.

Le cyanoferride de potassium versé dans le nitrate de nickel ammoniacal produit un précipité d'un beau jaune, soluble dans un excès d'ammoniaque, et dont la formule est

$$3\,NiCy,\ Fe^2Cy^3,\ 2\,AzH^3,\ HO.$$

Tous les cyanoferrures et cyanoferrides des métaux dont

des Sciences et
ysique, 3e série.
r de nombreuses
ransparents, très-
osantes principales
différence de mar-
, si le faisceau inci-
rayon réfléchi prend
elliptique. Ce résultat
bstances solides : et s'il
elques-unes qui ne pré-
ptique sensible, on doit
conditions extrêmement
es constituent un cas parti-
sant, qu'il est réalisé plus

connaître ses formules de ré-
isément le contraire : on croyait
polarisent rectilignement la lu-
sait guère que le soufre et le dia-
n à la loi généralement adoptée.
mpte de la différence de marche
ement réfléchi, la théorie de Fres-
sur ce principe : qu'elle n'existe
lique à des exceptions, et n'est pas
phénomènes.
. qu'une interprétation élégante de
luit l'illustre physicien à l'explica-
le la réflexion totale, et qu'il en avait
onstances, par des expressions algé-

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AOUT 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	759,53	+21,2		758,76	+23,8		758,21	+24,4		758,50	+20,3		+24,4	+14,5	Vapeurs...............	N. N. O.
2	759,36	+18,4		758,95	+21,8		758,26	+13,7		759,30	+19,0		+25,4	+14,7	Beau..................	N.
3	759,72	+21,2		759,26	+24,0		758,94	+24,6		759,34	+20,4		+25,1	+16,3	Nuageux...............	N. N. O.
4	757,95	+24,0		756,96	+27,2		755,70	+27,9		754,[illegible]6	+22,0		+29,0	+15,2	Très-nuageux..........	S.
5	752,58	+24,7		751,33	+31,9		750,11	+32,2		749,76	+25,8		+33,6	+16,8	Nuageux...............	S. S. O.
6	750,52	+19,8		749,46	+23,4		748,14	+20,0		750,54	+12,8		+23,5	+17,9	Pluie.................	S.
7	755,39	+15,8		756,13	+20,7		756,57	+21,0		757,48	+15,7		+21,5	+12,9	Éclaircies............	O. N. O.
8	755,25	+17,4		755,31	+19,8		754,65	+21,9		754,16	+18,8		+22,6	+15,1	Couvert...............	S. O.
9	755,22	+19,5		753,21	+21,4		754,95	+21,4		755,63	+17,2		+22,4	+16,5	Très-nuageux..........	S. O.
10	757,37	+19,0		757,55	+21,0		757,40	+22,4		757,18	+18,0		+22,7	+13,8	Très-nuageux..........	O. S. O.
11	756,00	+21,6		755,15	+24,5		754,14	+24,0		753,00	+17,0		+25,2	+16,5	Nuageux...............	O.
12	751,57	+20,2		750,62	+20,4		749,93	+20,7		750,86	+15,5		+21,8	+14,4	Couvert...............	S.
13	752,56	+18,0		752,13	+19,6		751,94	+18,9		753,52	+16,3		+20,5	+13,8	Quelques goutt. de pl.	E. S. E.
14	751,70	+17,3		751,26	+17,0		751,83	+18,6		754,43	+15,5		+19,5	+13,1	Pluie abondante......	N.
15	755,74	+17,7		755,50	+18,6		755,78	+17,4		754,34	+16,0		+18,6	+10,9	Couvert...............	N.
16	752,85	+16,0		753,29	+15,8		753,56	+17,0		755,48	+17,4		+19,7	+15,2	Pluie abondante......	N. O.
17	758,57	+19,2		758,48	+22,1		757,93	+21,9		753,85	+18,3		+22,7	+14,3	Couvert...............	O. N. O.
18	758,83	+19,6		758,56	+20,2		757,29	+22,8		756,55	+17,2		+22,9	+16,5	Couvert...............	O.
19	755,31	+17,4		755,26	+19,9		754,36	+20,4		754,79	+12,5		+20,4	+15,6	Couvert...............	O.
20	754,05	+16,2		754,04	+18,3		754,02	+18,9		753,34	+14,0		+19,7	+10,9	Nuageux...............	S. O.
21	749,92	+15,0		748,55	+18,3		746,50	+18,6		750,11	+13,1		+19,7	+12,8	Gouttes de pluie.....	S.
22	756,34	+15,5		756,08	+18,4		755,55	+17,7		754,08	+14,0		+18,0	+ 9,5	Couvert...............	S.
23	755,81	+13,5		756,88	+17,2		757,38	+18,8		758,43	+13,3		+18,9	+11,3	Beau..................	N. O.
24	757,68	+16,1		758,16	+17,6		757,88	+19,2		760,10	+12,9		+19,2	+11,4	Couvert...............	S. E.
25	762,00	+17,4		762,40	+20,2		761,87	+21,1		761,75	+16,5		+21,4	+10,0	Couvert...............	S. O.
26	759,37	+17,4		759,03	+19,2		759,73	+20,5		761,68	+16,2		+20,8	+14,7	Couvert...............	S. O.
27	764,65	+17,8		763,36	+20,6		762,11	+22,0		760,86	+19,2		+22,2	+10,8	Nuageux...............	S.
28	759,36	+20,5		758,39	+21,2		760,44	+14,8		760,53	+14,3		+22,9	+16,0	Couvert...............	N. O.
29	760,28	+15,3		760,05	+18,1		760,02	+17,3		761,66	+12,0		+18,5	+ 9,5	Très-nuageux..........	N. N. O.
30	762,39	+14,0		762,40	+16,0		762,18	+17,1		763,56	+12,6		+17,6	+ 8,7	Couvert...............	N.
31	765,13	+13,9		764,80	+16,5		764,40	+17,4		765,46	+13,3		+17,9	+ 8,3	Nuageux...............	N. O.
1	756,29	+20,1		755,89	+23,5		755,29	+24,0		755,65	+19,0		+25,0	+15,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	754,72	+18,3		754,43	+19,6		754,08	+20,1		754,52	+16,0		+21,1	+14,1	... Moy. du 11 au 20	Cou[illegible]. 15,8[illegible]8
3	759,36	+16,0		758,19	+19,4		758,91	+18,6		759,84	+14,3		+19,7	+11,2	... Moy. du 21 au 31	[illegible]. 14,813
	756,87	+18,1		756,23	+20,8		756,18	+20,8		756,77	+16,4		+21,9	+13,4	... Moyenne du mois...	[illegible]

MÉMOIRE SUR LA RÉFLEXION TOTALE;

PAR M. J. JAMIN.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences et inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, page 263, j'ai montré par de nombreuses expériences, exécutées sur des corps transparents, très-différents par leur nature, que les composantes principales du mouvement réfléchi acquièrent une différence de marche variable avec l'incidence, et que, si le faisceau incident est polarisé rectilignement, le rayon réfléchi prend tous les caractères d'une polarisation elliptique. Ce résultat est généralement observé sur les substances solides; et s'il est vrai de dire qu'il en existe quelques-unes qui ne présentent pas de polarisation elliptique sensible, on doit ajouter qu'elles satisfont à des conditions extrêmement difficiles à rencontrer, et qu'elles constituent un cas particulier d'autant plus intéressant, qu'il est réalisé plus rarement.

A l'époque où Fresnel fit connaître ses formules de réflexion, on admettait précisément le contraire; on croyait que les corps transparents polarisent rectilignement la lumière, et l'on ne connaissait guère que le soufre et le diamant qui fissent exception à la loi généralement adoptée. Aussi, loin de rendre compte de la différence de marche des composantes du mouvement réfléchi, la théorie de Fresnel s'appuie précisément sur ce principe : qu'elle n'existe pas; par suite, elle s'applique à des exceptions, et n'est pas l'expression générale des phénomènes.

On sait, d'autre part, qu'une interprétation élégante de ses formules avait conduit l'illustre physicien à l'explication des phénomènes de la réflexion totale, et qu'il en avait calculé toutes les circonstances, par des expressions algé-

briques déduites des premières formules ; il était donc permis de penser que les conséquences de principes trop peu généraux avaient besoin d'être vérifiées, et il devenait nécessaire de reprendre la question de la réflexion totale, et théoriquement et expérimentalement.

En supposant d'ailleurs qu'il n'y eût pas de doute possible sur la théorie, on pouvait faire des objections aux vérifications expérimentales que Fresnel en avait faites. Il avait taillé des parallélipipèdes de verre, et les faisait traverser par un rayon de lumière se réfléchissant dans l'intérieur un nombre déterminé de fois et sous des incidences calculées, avec la condition que le rayon émergent fût polarisé rectilignement ou circulairement. L'expérience confirma les prévisions théoriques, et montra qu'il y avait des variations de phase dans la réflexion totale; mais comme on manquait alors de caractères précis pour apprécier le genre de polarisation d'un rayon, on ne peut considérer ces expériences que comme une vérification approximative.

J'ai souvent examiné avec soin les parallélipipèdes des cabinets de physique, taillés avec la condition de reproduire la polarisation rectiligne, après quatre réflexions intérieures ; presque tous remplissent approximativement le but pour lequel ils ont été construits, mais aucun n'y satisfait d'une manière rigoureuse. On en a construit avec des verres très-différents; j'en ai vu qu'on avait taillés dans les flints les plus réfringents, et toujours avec les angles que Fresnel avait calculés pour la glace de Saint-Gobain : ils ne paraissaient pas avoir une grande infériorité les uns sur les autres.

On remarque ensuite, dans ces appareils, un inconvénient qu'il est à peu près impossible de détruire complétement. C'est une éthérogénéité produisant les effets des verres trempés, et résultant de deux causes distinctes : ou des stries et des irrégularités qu'on trouve dans la masse des verres, et il est difficile, mais non impossible, de trou-

ver des matières pures; ou bien d'une trempe superficielle occasionnée par les pressions auxquelles le verre est soumis quand on le polit, et cet effet ne peut être évité. On conçoit que la masse se dispose en couches parallèles, dont la densité et l'indice varient de la surface à l'intérieur. Aussi, quand on fait traverser un des parallélipipèdes de Fresnel par un rayon parallèle à la surface et très-voisin d'elle, il offre à l'émergence une polarisation très-elliptique, et le rayon incident, comme le rayon réfléchi, traversant, au moment de la réflexion totale, cette couche mince trempée, éprouvera nécessairement une variation de phase sensible, surtout pour les grandes inclinaisons, et dont on n'a, jusqu'à présent, tenu aucun compte.

C'est pour résoudre ces doutes théoriques et dans le but d'éliminer ces causes d'erreurs expérimentales, que j'ai entrepris les expériences suivantes.

J'ai employé des prismes de Saint-Gobain, dont la section principale est un triangle rectangle isocèle; ils sont exempts de stries et de bulles, ont été polis depuis longtemps, et ont, en partie, perdu, par un travail intérieur très-prolongé, les défauts d'homogénéité qu'introduit l'acte du polissage. La lumière polarisée à 45 degrés des plans d'incidence, pénétrait dans la substance par l'une des faces latérales du prisme, et sortait par l'autre, après avoir subi une réflexion intérieure totale sur la face de l'hypoténuse. Ce prisme était placé au centre de mon appareil général de réflexion; l'on pouvait mesurer les incidences sur la face d'entrée, calculer celles de la réflexion totale, et déterminer, à l'émergence, la différence de marche des rayons principaux et le rapport de leurs intensités, au moyen du compensateur qui m'a servi dans toutes mes recherches sur la réflexion.

Le rayon incident éprouvait alors deux réfractions et une réflexion; il était, en outre, soumis à cette influence résultant des changements de réfrangibilité de la substance

Mais il est facile d'isoler, au milieu de cette complication de phénomènes, l'action uniquement due à la réflexion totale.



Soit ABD le prisme sur lequel on opère; le rayon incident SI se réfracte au point I, se réfléchit totalement en K, et sort du prisme dans la direction LP.

La vibration incidente, polarisée à 45 degrés des azimuts principaux, se décompose en deux vibrations x et y dirigées, la première dans le plan d'incidence, la seconde dans le plan perpendiculaire, et que je représenterai par les formules

$$x = \sin \xi, \quad y = \sin \xi.$$

En se réfractant au point I, elles éprouvent des changements d'amplitude et deviennent

$$x = \mathrm{A} \sin \xi, \quad y = \mathrm{B} \sin \xi.$$

Si cette réfraction s'opérait dans un milieu parfaitement homogène, il n'y aurait aucun changement de phase; mais, à cause des variations de densité que nous avons signalées dans le voisinage des surfaces, les deux rayons arriveront au point K avec une différence de phase ou *anomalie* égale à δ, ils seront alors

$$x = \mathrm{A} \sin \xi, \quad y = \mathrm{B} \sin (\xi + \delta).$$

Au moment de la réflexion totale, les deux composantes pourront éprouver des changements dans leurs phases et leurs amplitudes; elles seront alors

$$x = \mathrm{AX} \sin \xi, \quad y = \mathrm{BY} \sin (\xi + \delta + \Delta).$$

Enfin le rayon réfléchi traverse l'espace KL et éprouve

une seconde réfraction, ses deux composantes se multiplient chacune par un coefficient différent, et leurs phases s'altèrent encore par l'effet de l'épaisseur de verre traversée au voisinage des points d'émergence et de réflexion; elles sont alors définitivement

$$x = \text{AXA}' \sin \xi, \quad y = \text{BYB}' \sin (\xi + \delta + \Delta + \delta').$$

Je reçois alors ces deux vibrations sur le compensateur qui m'a servi dans toutes les recherches analogues, et dont les axes coïncident exactement avec les plans principaux de réflexion. En traversant cet appareil, les amplitudes de x et y ne changent pas, mais leurs phases s'augmentent de celle occasionnée par le compensateur; et comme celle-ci est variable, elle peut être rendue égale et de signe contraire à celle des composantes x et y, et servir à la mesurer. Si φ exprime la phase du compensateur, on a

$$(1) \qquad \delta + \Delta + \delta' = -\varphi.$$

En outre, les deux rayons x et y deviennent concordants, et reconstituent un rayon polarisé dans un azimut β que l'on peut mesurer, et dont la tangente est égale au rapport des amplitudes des composantes,

$$(2) \qquad \tang \beta = \frac{\text{BB}'\text{Y}}{\text{AA}'\text{X}}.$$

Pour arriver aux déterminations que j'avais en vue, il fallait éliminer, des résultats trouvés pour la différence de marche, les quantités δ et δ', et connaître aussi la valeur des quantités AA′, BB′; on peut y parvenir très-exactement par la méthode suivante :

Le prisme sur lequel j'ai exécuté les expériences n'était que la moitié d'un autre deux fois plus long, que j'avais fait scier perpendiculairement à ses arêtes; alors, en laissant la première moitié dans la situation qu'elle avait, je collai la seconde contre elle avec de l'essence de cassia, mêlée d'une quantité de térébenthine suffisante pour lui

donner approximativement le même indice que le verre employé. J'obtins ainsi, comme l'indique la figure, un parallélipipède à base carrée, recevant la lumière par sa face antérieure, comme dans les expériences précédentes. Le rayon, en passant de I en K, éprouvait toujours les mêmes actions, traversait la couche mince d'essence qui séparait les deux prismes, sans éprouver de réflexion sensible; pénétrant dans le second prisme, il traversait l'espace KM qui est égal à KL, et sortait du verre après avoir subi le même nombre de réfractions que précédemment, traversé la même épaisseur de verre, sous les mêmes incidences, acquis les mêmes différences de marche, et éprouvé les mêmes changements d'amplitude, excepté celles qui étaient dues à la réflexion totale. Les deux composantes du rayon émergent sont donc

$$x' = \text{AA}' \sin \xi, \quad y' = \text{BB}' \sin(\xi + \delta + \delta').$$

En employant, comme précédemment, le compensateur pour analyser ce rayon, on trouvera une différence de marche φ' égale et de signe contraire à $\delta + \delta'$, et un azimut β' de polarisation rétablie dont la tangente sera égale au rapport des amplitudes

$$(3) \qquad \delta + \delta' = -\varphi', \quad \text{tang}\, \beta' = \frac{\text{BB}'}{\text{AA}'}.$$

En rapprochant ces résultats des formules (1) et (2), on tire

$$(4) \qquad \frac{\text{Y}}{\text{X}} = \frac{\text{tang}\, \beta}{\text{tang}\, \beta'}, \quad \Delta = \varphi' - \varphi.$$

Les résultats offerts par la première de ces formules étaient faciles à prévoir. La théorie de Fresnel avait autrefois établi que dans l'acte de la réflexion intérieure, sous des incidences très-obliques, la totalité de la lumière était réfléchie; il résultait évidemment de là, que les deux coefficients X et Y, qui expriment les changements des amplitudes des rayons polarisés dans les plans principaux, de-

vaient être égaux à l'unité, et, par conséquent, égaux entre eux, l'angle β devait donc être égal à l'angle β'. C'est, en effet, ce que l'expérience a toujours confirmé de la manière la plus complète. Dailleurs les expériences récentes de M. Arago ont mesuré directement la quantité de lumière réfléchie dans le phénomène dont il s'agit, et elles ont prouvé que la totalité de la lumière était réellement refléchie; le résultat que j'obtins n'est donc qu'une conséquence à laquelle on devait s'attendre.

Les nombres relatifs à la différence de marche Δ ont été consignés dans le tableau qui termine ce Mémoire; les incidences sur la face de réflexion ont été calculées d'après celles que l'on mesurait sur la face d'entrée; la deuxième et la troisième colonne expriment les positions du micromètre du compensateur, quand il y a réflexion totale et quand elle a été supprimée par la juxtaposition des deux prismes; la quatrième et la cinquième colonne renferment les différences de marche en fonction d'une demi-longueur d'onde, résultant ou de l'expérience, ou de la formule de Fresnel. On constatera facilement la concordance de ces résultats; et l'on pourra non pas conclure l'exactitude théorique de la formule de Fresnel, mais s'assurer que les divergences qui doivent exister entre elle et l'expérience ne peuvent pas être rendues sensibles par les procédés dont je disposais.

Pendant que je faisais ces expériences, M. Cauchy reprenait théoriquement, et avec plus de généralité que Fresnel, le problème de la réflexion totale; il démontrait que la quantité de lumière réfléchie est égale à celle de la lumière incidente, et trouvait, pour exprimer la différence de phase Δ, la formule

$$\frac{\operatorname{tang}\frac{\Delta}{2}}{\cos i} = \iota + \frac{\sin^{\frac{1}{2}}(i - \mathrm{I})\sin^{\frac{1}{2}}(i + \mathrm{I})}{\sin^2 \mathrm{I}},$$

dans laquelle I représente l'angle pour lequel commence la réflexion totale, et ε la quantité que j'ai nommée coefficient d'ellipticité; la formule donnée autrefois par Fresnel pouvant se mettre sous la forme

$$\frac{\tang \frac{\Delta}{2}}{\cos i} = \frac{\sin^{\frac{1}{2}}(i - \mathrm{I}) \sin^{\frac{1}{2}}(i + \mathrm{I})}{\sin^2 \mathrm{I}}.$$

Ces deux expressions ne diffèrent, comme on le voit, que par une quantité qui est, pour le verre, d'une petitesse extrême, de sorte qu'il est impossible à l'expérience de manifester les différences qui résultent de l'addition du terme ε.

A la vérité, il existe des substances transparentes dont les coefficients d'ellipticité sont plus forts, et il y aurait un grand intérêt à opérer sur elles, puisqu'on pourrait ainsi rendre sensible la différence des deux formules, et justifier l'une aux dépens de l'autre; mais il se présente ici des difficultés qui ne m'ont pas paru surmontables. Le sulfure d'arsenic et la blende transparente sont toujours privés d'homogénéité, et, quelle que soit la beauté des échantillons, on y rencontre tous les phénomènes produits par les verres trempés. Les strass et les flints très-réfringents s'altèrent considérablement quand on les polit, et ne reprennent leur homogénéité que par le recuit et avec un grand dommage pour l'état des surfaces. Les matériaux manquent donc aux recherches; ceux qu'on possède sont précisément dans ce cas particulier où les deux théories se confondent, et ne peuvent servir qu'à les vérifier également bien.

Quoi qu'il en soit, comme les formules de Fresnel ne s'appliquent pas au cas général de la réflexion, tandis que celles de M. Cauchy se vérifient dans toutes les expériences qui ont pu être tentées, on doit abandonner les premières et considérer les secondes comme la seule solution suffisante du problème de la réflexion.

Différence de marche produite par la réflexion totale sur le verre. $n = 1,545$.

INCIDENCE.	COMPENSATEUR.		INTERFÉRENCE observée.	INTERFÉRENCE calculée.	DIFFÉRENCE
83°.43′.50″	18,89	19,57	0,052	0,052	0,000
83.16.20	18,76	19,53	0,058	0,056	+ 0,002
82.46. 0	18,69	19,52	0,064	0,061	+ 0,003
82.12.20	18,67	19,52	0,065	0,065	0,000
81.36. 0	18,57	19,50	0,071	0,070	+ 0,001
80.56.50	18,46	19,47	0,077	0,076	+ 0,001
80.14.20	18,37	19,47	0,083	0,082	+ 0,001
79.25. 0	18,30	19,42	0,085	0,088	— 0,003
78.43.30	18,19	19,39	0,091	0,094	— 0,003
77.54.10	18,08	19,33	0,091	0,101	— 0,010
77. 2.40	17,91	19,32	0,107	0,108	— 0,001
76. 9. 0	17,79	19,31	0,116	0,115	+ 0,001
75.13.20	17,64	19,30	0,126	0,123	+ 0,003
74.15.50	17,56	19,29	0,131	0,130	+ 0,001
73.16.30	17,47	19,28	0,138	0,138	0,000
72.15.30	17,32	19,26	0,147	0,146	+ 0,001
71.14.20	17,21	19,24	0,154	0,150	+ 0,004
71.12.50	17,23	19,24	0,153	0,154	— 0,001
70.41. 0	17,10	19,23	0,162	0,159	+ 0,003
70. 8.50	17,09	19,23	0,163	0,163	0,000
69.39.50	16,98	19,23	0,171	0,166	+ 0,005
69. 3.20	16,96	19,23	0,173	0,171	+ 0,002
68.30.10	16,86	19,23	0,180	0,174	+ 0,006
67.56.30	16,88	19,22	0,178	0,179	— 0,001
67.22.40	16,81	"	0,183	0,183	0,000
66.48.30	16,73	"	0,189	0,188	+ 0,001
66.13.14	16,66	"	0,194	0,191	+ 0,003
65.39.30	16,60	"	0,199	0,196	+ 0,003
64.29.10	16,50	"	0,206	0,204	+ 0,002
63.18.10	16,33	"	0,219	0,212	+ 0,007
62. 6.10	16,36	"	0,217	0,216	+ 0,001
60.53 10	16,27	"	0,224	0,228	— 0,004
59.39.30	16,19	"	0,230	0,231	— 0,001
58.25.20	15,99	"	0,245	0,242	+ 0,003
57.10.30	15 96	"	0,247	0,248	— 0,001

[Suite.] *Différence de marche produite par la réflexion totale du verre.* $n = 1,545$.

INCIDENCE.	COMPENSATEUR.		INTERFÉRENCE		DIFFÉRENCE.
			observée.	calculée.	
55°.55′.50″	15,86	"	0,256	0,257	− 0,001
54.39. 0	15,75	"	0,263	0,259	+ 0,004
53.22.40	15,72	"	0,266	0,263	+ 0,003
52. 5.50	15,69	"	0,268	0,266	+ 0,002
50.49. 0	15,66	"	0,270	0,268	+ 0,002
49.31.40	15,69	"	0,268	0,268	0,000
48.14.10	15,72	"	0,266	0,266	0,000
46.56.40	15,79	"	0,261	0,259	+ 0,002
46. 1.50	15,89	"	0,253	0,253	0,000
43.38.50	15,92	"	0,250	0,250	0,000
45. 0. 0	16,00	"	0,244	0,242	+ 0,002
44.40.30	16,07	"	0,239	0,239	0,000
44.21.10	16,15	"	0,233	0,234	− 0,001
44. 1.40	16,25	"	0,226	0,232	− 0,006
43.58.10	16,30	"	0,222	0,227	− 0,005
43.22.50	16,36	"	0,217	0,215	+ 0,002
43. 3.20	16,49	"	0,207	0,208	− 0,001
42.44. 0	16,52	"	0,205	0,198	+ 0,007
42.24.10	16,76	"	0,187	0,188	− 0,001
45. 5.10	16,88	"	0,177	0,176	+ 0,001
41.45.50	17,15	"	0,157	0,162	− 0,005
41.36.10	17,27	"	0,148	0,154	− 0,006
41.26.30	17,39	"	0,139	0,147	− 0,008
41.16.50	17,50	"	0,130	0,135	− 0,005
41. 7. 0	17,57	"	0,125	0,124	+ 0,001
40.57.20	17,83	"	0,105	0,111	− 0,006
40.47.40	18,15	"	0,081	0,096	− 0,015
40.38. 0	18,62	"	0,045	0,077	− 0,032
40.28.30	18,79	"	0,033	0,048	− 0,015
40.18.40	19,17	"	0,004	0,000	+ 0,004

MÉMOIRE

Sur le pouvoir rotatoire qu'exercent sur la chaleur l'essence de térébenthine et les dissolutions sucrées ;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Dans un Mémoire imprimé aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* tome II, MM. Biot et Melloni ont démontré que le quartz, taillé perpendiculairement à l'axe, exerce sur la chaleur polarisée une action rotatoire semblable à celle qu'il exerce sur la lumière. Depuis, dans un nouveau travail inséré aux *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XI, page 109, M. Biot ajoute : « On n'a pas essayé si la même propriété de modifier les flux calorifiques se retrouve dans les liquides qui exercent un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, et il y aurait beaucoup d'intérêt à constater l'identité ou la dissemblance de l'action dans ce cas, où elle est purement moléculaire. » Nous avons entrepris de résoudre la question, et nous nous proposons d'exposer ici les résultats auxquels nous sommes parvenus.

Dans toutes nos expériences, nous avons opéré sur la chaleur solaire polarisée et simplifiée, autant que possible, par la réfraction. Pour l'avoir en cet état, nous dispersions par un prisme bien pur un faisceau solaire transmis successivement par une fente étroite et par un spath d'Islande. Le spectre formé était assez net pour qu'on pût y distinguer les raies de Frauenhoffer. En isolant dans ce spectre les rayons d'une teinte déterminée, il était facile de s'assurer que leur polarisation était complète. Il suffisait pour cela de les recevoir sur un second prisme analyseur, où ils se bifurquaient, et donnaient deux images, dont l'une disparaissait quand la section principale était parallèle ou perpendiculaire à celle du prisme polarisant.

Dans la rotation de l'analyseur, l'une de ces deux images restait fixe et allait, en traversant une ouverture convenablement disposée, tomber sur la pile de l'appareil thermoscopique. Nous nous sommes assurés, à plusieurs reprises, que lorsqu'on tournait le prisme analyseur, l'intensité de l'effet calorifique, produit par l'action de cette image sur l'appareil, variait exactement suivant la loi de Malus. Comme les méthodes que nous avons adoptées pour mesurer les rotations supposent cette loi, nous allons citer d'abord quelques nombres obtenus dans ces expériences préliminaires. On y verra, si l'on veut, une confirmation des résultats que nous avons trouvés l'an dernier en opérant avec la chaleur qui accompagne la lumière solaire blanche.

EXPÉRIENCES FAITES AVEC LA CHALEUR QUI ACCOMPAGNE LES RAYONS ROUGES EXTRÊMES.

Position de la section principale de l'analyseur.	Déviations.	Rapport.
Parallèle au plan de polarisation primitif........................	22,00	0,50
A 45 degrés, à droite ou à gauche du plan de polarisation............	11,00	
Parallèle au plan de polarisation.....	16,5	0,76
A 30 degrés à droite ou à gauche.....	12,75	
Parallèle au plan de polarisation.....	15,9	0,50
A 45 degrés à droite ou à gauche.....	7,9	
Parallèle au plan de polarisation.....	15,7	0,732
A 30 degrés à droite ou à gauche.....	11,5	

Ces vérifications ne sont pas les seules que nous ayons faites. Nous nous sommes plusieurs fois assurés que la somme des intensités obtenues pour deux positions rectangulaires du spath analyseur était constante, quelles que fussent d'ailleurs ces positions :

		Déviations.
Section principale à	18°,5 à droite du zéro du limbe.	11,4
	71°,5 à gauche..............	7,2
	Somme	18,6
Section principale à	33°,5 à droite du zéro du limbe.	6,6
	56°,5 à gauche..............	11,7
	Somme.................	18,3

Les sommes, comme on le voit, diffèrent bien peu. Dans ces essais, les sections principales des deux spaths étaient parallèles lorsque celle de l'analyseur était à peu près à 20 degrés à gauche du zéro.

Toutes les précautions que nous avons indiquées étant prises, et l'analyseur étant placé dans une position telle, que l'image qui tombait sur la pile fût éteinte et en même temps l'action calorifique nulle, on plaçait sur le trajet des rayons un tube de verre terminé par deux glaces parallèles, et rempli d'un liquide actif, d'essence de térébenthine, par exemple, ou d'un sirop de sucre. Aussitôt, l'image lumineuse reparaissait, et avec elle l'action thermoscopique. Mais toutes deux pouvaient être de nouveau rendues nulles par une rotation convenable de l'analyseur.

A l'appui de cette assertion, nous citerons des nombres obtenus en observant la rotation qu'imprime au plan de polarisation de la chaleur qui accompagne la lumière verte, la transmission à travers un tube plein d'essence de térébenthine de $0^m,15$ de longueur. Le plan de polarisation primitif étant vertical, et la ligne 0° — 180° du limbe qui mesurait la rotation de l'analyseur étant également verticale, toute action calorifique était éteinte avant l'interposition du liquide actif, quand la section principale de l'analyseur était à 90 degrés.

Après l'interposition du liquide, on avait, pour cette même position du prisme, une déviation de 14°,5 et seu-

lement une déviation de 5,5 quand la section principale était au zéro de la division. L'image lumineuse et l'action calorifique disparaissaient complétement quand cette section était à — 32 degrés.

Ces faits prouvent incontestablement que le plan de polarisation des rayons calorifiques éprouve une rotation de même ordre et de même sens que celle qu'éprouvent les rayons lumineux lorsqu'ils sont transmis à travers un liquide optiquement actif. Quant à la grandeur absolue de la rotation, on trouve quelque difficulté à la déterminer avec exactitude, parce que l'appareil thermoscopique, malgré sa délicatesse, est toujours moins sensible que l'œil. Pour bien faire comprendre la chose, nous ferons remarquer d'abord que la grandeur des déviations observées ne dépassait jamais 25 divisions dans les circonstances les plus favorables, c'est-à-dire quand la section principale de l'analyseur était parallèle au plan de polarisation du rayon. A 85 et à 95 degrés de cette position, on devait donc, d'après la loi de Malus, observer une déviation égale à $25^{\circ} \times \cos^2 85$, ou $0^{\text{div}},18$, et c'est à peine s'il est possible d'apprécier de si petits écarts. Il n'eût pas été plus sûr de chercher par de simples observations galvanométriques la position à donner à l'analyseur pour obtenir l'effet maximum.

Nous avons eu recours à d'autres procédés, que nous allons successivement exposer.

S'il n'est pas facile de trouver la position de l'analyseur pour laquelle on a la déviation maximum, la grandeur de celle-ci se détermine sans ambiguïté. Il suffit, pour l'obtenir, d'observer les effets qui correspondent à deux positions rectangulaires du spath. Leur somme est, d'après la loi de Malus, égale à l'effet maximum. En divisant par cette déviation maximum celle qui correspond à une direction déterminée mais quelconque de la section principale, on obtient le carré du cosinus de l'angle que cette direction fait avec le plan de polarisation dévié, et par suite on con-

nait la grandeur de la rotation. Lorsqu'elle est comprise entre 30 et 60 degrés, il est commode d'observer les déviations pour les positions 0 et 90 degrés du spath analyseur. Le carré du cosinus de la rotation cherchée s'obtient immédiatement en divisant l'effet obtenu à zéro par la somme de cet effet et de celui que l'on obtient à 90 degrés.

Quand la rotation est inférieure à 30 degrés, ou plus grande que 60 degrés, la déviation galvanométrique observée à zéro, ou celle qui correspond à 90 degrés, se trouvant trop faibles pour qu'on puisse en répondre sûrement, on choisit deux autres positions rectangulaires plus convenables.

Nous allons citer, maintenant, des résultats obtenus en opérant comme nous venons de l'indiquer.

CHALEUR DE LA PARTIE VERTE DU SPECTRE. LA LIGNE 0°—180° DU LIMBE DE L'ANALYSEUR EST VERTICALE ET COÏNCIDE AVEC LE PLAN DE POLARISATION PRIMITIF.

Le tube plein d'essence de térébenthine a 0m,15 *de longueur.*

	Déviations.	
Spath à 0 degré...	4,4	Rotation... 58° 54′
» à 90 degrés..	12,1	

Mêmes conditions; tube à essence de 0m,1.

Spath à 0 degré...	10,4	Rotation... 39° 22′
» à 90 degrés..	7,0	

Autre série. Mêmes conditions; tube de 0m,1.

Spath à 0 degré...	14,0	Rotation... 40° 12′
» à 90 degrés..	10,0	

Tube de 0m,15.

Spath à 0 degré...	4,9	Rotation... 59° 13′
» à 90 degrés..	13,8	

Ces nombres satisfont à la loi des longueurs. De plus, l'observation de la rotation optique, obtenue pour la même lumière et les mêmes tubes, montre qu'elle était en valeur absolue la même que la rotation calorifique.

Nous avons aussi déterminé l'action rotatoire d'une colonne de térébenthine de $0^m,05$; mais, à cause de la petitesse de l'effet obtenu à 90 degrés, c'est-à-dire quand la section principale de l'analyseur était perpendiculaire au plan de polarisation primitif, il nous a fallu choisir d'autres positions rectangulaires :

Tube de $0^m,05$.

		Déviations.		
Spath	à — 65 degrés.	9,8	Rotation.....	— 20°
»	à + 25 degrés.	9,75		

Ces expériences prouvent que le plan de polarisation dévié était à — 20 degrés, et, par conséquent, elles diffèrent peu des précédentes qui, d'après la loi des longueurs, faisaient prévoir une rotation de 19° 45′.

Mêmes conditions ; tube de $0^m,1$.

		Déviations.		
Spath	à + 5 degrés.	8,25	Rotation....	— 40°
»	à — 85 degrés.	8,25		

Le plan de polarisation dévié est ici à 40 degrés du zéro; la rotation se trouve donc double de celle que produisait le tube précédent sur la même chaleur.

En employant toujours pour liquide actif l'essence de térébenthine, on répéta ces expériences avec la chaleur qui accompagne le rouge extrême du spectre solaire. Voici les résultats :

Tube de $0^m,05$.

		Déviations.		
Spath	à + 32 degrés.	6,1	Rotation..	— 10° 26′
»	à — 58 degrés.	5,1		

Mêmes conditions ; tube de $0^m,1$

Spath	à + 18°,5...	11,5	Rotation..	— 20° 25′
»	à — 71°,5...	7,5		

Mêmes conditions ; tube de $0^m,15$.

Spath	à 0 degré...	24,8	Rotation..	+ 32° 33′
»	à 90 degrés..	10,1		

La loi des longueurs se retrouve encore ici, et, comme pour la lumière, on voit la grandeur absolue de la rotation diminuer avec la réfrangibilité.

La diminution est la même tant qu'on n'opère pas sur des rayons rouges très-voisins de la partie obscure du spectre. Près de cette limite, il se manifeste une différence apparente, mais facilement explicable. La rotation calorifique paraît notablement moindre que la rotation optique, et, dans quelques essais, les déviations produites par une colonne d'essence de térébenthine de $0^m,05$, ont différé, pour la chaleur et pour la lumière, de plus de 2 degrés.

On peut aussi constater ce fait de la manière suivante :

Avec une colonne d'essence de $0^m,15$, il fallait mettre l'analyseur à + 49 degrés de sa position primitive pour que l'image rouge fût éteinte le mieux possible. Dans cette position, l'appareil thermoscopique indiquait encore une déviation de 0,6. Le spath devait être tourné jusqu'à 57 degrés environ pour que le galvanomètre ne parût plus sensiblement affecté; mais alors l'image lumineuse était redevenue très-visible.

Cette différence peut, il nous semble, s'expliquer de la manière suivante.

Le faisceau calorifique sur lequel nous opérions, ayant une certaine largeur, était formé, dans le cas que nous considérons, partie du rouge extrême visible, partie d'obscur invisible. Lorsqu'on déterminait la rotation de la chaleur, la partie obscure, à cause de son intensité, était prédominante; on trouvait l'angle correspondant à cette partie. Pour la rotation lumineuse, au contraire, on déterminait nécessairement celle de la partie visible de l'image : elle devait donc être plus forte, d'après la loi établie par M. Biot, puisque les rayons rouges ont une réfrangibilité plus grande que les rayons obscurs.

Dans nos expériences, nous avons quelquefois suivi une

méthode un peu différente de celle que nous venons d'exposer.

L'analyseur étant toujours sur le zéro, après l'interposition du liquide actif, nous faisions disparaître l'image lumineuse par une rotation convenable du prisme polarisant; et nous observions les déviations galvanométriques en mettant l'analyseur successivement à $+45^\circ$ et à -45°. Si la rotation était la même que pour la lumière, ces effets étaient égaux. Sinon, en appelant S leur somme, et D le plus petit que nous supposerons être celui qui correspondait à la position $+45^\circ$, par exemple, on avait évidemment

$$\frac{D}{S} \quad \text{égal à} \quad \cos^2(45^\circ + x),$$

et

$$\frac{S-D}{S} \quad \cos^2(45^\circ - x);$$

x étant la différence entre la rotation du rayon de chaleur et l'angle dont on avait tourné le prisme polarisant pour faire disparaître l'image lumineuse.

Ces détails suffisent pour faire comprendre comment nous sommes arrivés aux résultats suivants :

Essence de térébenthine; tube de $0^m,05$.....	Rotation optique du rayon lumineux rouge.......	14° 0′
	Rotation du rayon calorifique qui l'accompagne..	11° 26′
Essence de térébenthine; tube de $0^m,1$.....	Rotation optique du rayon rouge extrême.......	28° 0′
	Rotation du rayon calorifique correspondant.....	23° 30′

Nous avons aussi examiné l'action rotatoire du sucre de canne. Pour cela, nous en avons fait une dissolution très-concentrée, dont nous avons rempli le tube de $0^m,05$ de longueur :

Pour le rouge extrême, la rotation du rayon lumineux a été 25 degrés; celle du rayon calorifique 22° 36′.

Puis nous avons partagé le sirop très-exactement en deux parties égales, et, replaçant l'une d'elles dans le tube, nous avons achevé de le remplir avec de l'eau distillée.

La rotation fut alors :

Pour la lumière..........	12° 30′
Pour la chaleur............	11° 20′

Nous répétons ici, comme nous l'avons déjà annoncé, que, pour le sucre comme pour l'essence, la rotation calorifique était de même sens que la rotation lumineuse, par conséquent à droite dans un cas, et à gauche dans l'autre.

Enfin, nous savions, d'après les indications de M. Biot, qu'un liquide formé en dissolvant 31 parties de camphre dans 69 parties d'essence de térébenthine faisait éprouver des rotations à peu près égales aux rayons lumineux de réfrangibilités diverses. Nous avons rempli, d'une dissolution préparée comme il vient d'être dit, un tube de $0^m,10$. Les rayons verts et les rayons rouges polarisés éprouvaient en le traversant une égale rotation de droite à gauche d'à peu près 6 degrés $\frac{1}{2}$. Quant aux rayons calorifiques qui les accompagnaient, la rotation était la même, comme on le verra par les nombres suivants :

Chaleur qui accompagne la lumière verte.

	Déviations.
Spath à + 40 degrés...........	5,1
Spath à — 53 degrés............	4,9
Spath à + 40 degrés............	4,8

Il résulte de là que les déviations sont les mêmes à + 40 degrés et à — 53 degrés, et qu'ainsi la déviation maxima eût été observée à — 6° 30′.

Chaleur qui accompagne la lumière rouge.

Spath à + 40 degrés............	4,8
Spath à — 53 degrés............	4,7

Autre essai en prenant un faisceau plus intense.

Spath à + 40 degrés...........	9,1
Spath à — 53 degrés..........	9,3

Autre essai.

Spath à + 40 degrés	10,6
Spath à — 53 degrés	10,8
Spath à + 40 degrés............	11,4
Spath à — 53 degrés............	11,3

Les lois du phénomène sont donc les mêmes pour les deux agents, et l'identité se poursuit dans les détails les plus minutieux. Ainsi, quand il s'agit du pouvoir rotatoire, ce qui est vrai pour un rayon du spectre lumineux est aussi vrai pour le rayon calorifique qui l'accompagne. Or, d'après les recherches de M. Biot, les rotations sont à peu près inversement proportionnelles aux carrés des accès ou des longueurs d'ondes; de telle sorte que, connaissant les rotations qu'éprouvent, en traversant une même colonne d'un liquide actif, deux rayons différents, et la longueur d'onde de l'un d'eux, on peut trouver celle de l'autre. En appliquant cette même loi aux rayons de chaleur, nous espérons pouvoir déterminer les longueurs d'ondes de tels ou tels rayons de la partie obscure du spectre.

Il est vrai, d'après les mesures de M. Broch (*Repertorium der Physik*, tome VII, page 115), la loi de M. Biot n'est pas tout à fait exacte; mais elle donne une première approximation. De plus, en employant le même procédé avec les chaleurs des diverses sources, on aura un nouveau moyen de reconnaître si les différences dans la réflexion de ces chaleurs sur un même miroir métallique sont ou non une conséquence d'une différence correspondante dans les longueurs d'ondes.

MÉMOIRE SUR LA RÉFLEXION DE LA CHALEUR;

PAR MM. F. DE LA PROVOSTAYE ET P. DESAINS.

Dans un Mémoire présenté à l'Académie le 19 avril 1847, nous avons fait connaître les proportions suivant lesquelles se réfléchissent, sur un grand nombre de métaux diffé-

rents, les rayons émis par une lampe de Locatelli. Dans une autre communication, nous avons montré que, contrairement aux opinions admises, le pouvoir réflecteur d'un miroir déterminé peut changer beaucoup avec la nature de la source. Plus tard, nous avons étudié la réflexion de la chaleur solaire totale, polarisée par son passage à travers des spaths d'Islande, et nous avons fait voir que les formules de Fresnel, pour le cas du verre, et celles de M. Cauchy, pour le cas des métaux, représentent tout aussi bien le phénomène calorifique que le phénomène lumineux. Aujourd'hui, nous voulons faire connaître le résultat des nombreuses expériences que nous avons exécutées pour étendre et compléter nos recherches sur ce point important de la chaleur rayonnante.

Nous nous sommes proposé,

1°. D'étudier la réflexion de la chaleur qui accompagne les rayons solaires simplifiés, autant que possible, par la dispersion;

2°. De faire sur la chaleur des lampes, après l'avoir polarisée, des recherches analogues à celles que nous avons déja publiées sur la chaleur solaire;

3°. Enfin de chercher à expliquer pourquoi des faisceaux calorifiques égaux en intensité, mais provenant de sources différentes, éprouvent sur un même miroir des réflexions de grandeurs très-inégales.

Réflexion des rayons solaires homogènes.

Nous avons cru devoir répéter avec des rayons solaires d'indice parfaitement déterminé, des expériences semblables à celles que nous avons déjà faites sur la réflexion de la chaleur solaire totale et polarisée. Dans ces expériences, nous avons employé le plus souvent des miroirs de platine ou de métal des miroirs, et quelquefois un miroir d'acier, et nous avons choisi des rayons pris à l'extrémité rouge dans un spectre intense et assez pur pour que l'on y pût distinguer nettement les raies de Frauenhoffer.

Quant à l'appareil polarisant, il consistait, comme précédemment, en un prisme de spath achromatisé.

Nous allons transcrire les résultats obtenus.

Chaleur de l'extrémité rouge du spectre polarisée parallèlement au plan d'incidence.

ANGLES D'INCIDENCE.	INTENSITÉ DE LA RÉFLEXION SUR		
	Acier.	Métal des miroirs.	Platine.
30°	"	0,65	0,65
50	"	0,74	0,72
70	"	"	"
72 1/2	"	0,87	"
76	"	"	0,856

Chaleur de l'extrémité rouge du spectre polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

ANGLES D'INCIDENCE.	Acier.	Métal des miroirs.	Platine.
30°	0,53	0,62	0,588
50	"	0,577	0,51
70	0,266	"	0,427
72 1/2	"	0,426	"
76	"	"	0,40
80	"	0,446	"

Les nombres relatifs au métal et à l'acier peuvent être regardés comme identiques avec ceux que nous avions obtenus l'an dernier en opérant avec la chaleur solaire totale. Ce fait, auquel on pouvait ne pas s'attendre, se trouvera expliqué dans la suite de ce Mémoire; mais on peut remarquer dès ce moment qu'il en ressort une vérification nouvelle de l'exactitude avec laquelle les formules de M. Cauchy représentent le phénomène de la réflexion calorifique (1). Quant aux nombres trouvés pour le platine, ils surpassent

(1) Nous croyons qu'il n'est pas inutile de citer ici ces formules. Soient J^2 et I^2 les intensités de la lumière réfléchie polarisée dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire, celle du rayon incident

en général beaucoup ceux que nous avions obtenus pour la chaleur qui accompagne la lumière blanche. Ces différences tiennent sans doute, non à la nature de la chaleur, mais à l'état des miroirs employés. Celui qui nous a servi dans nos dernières recherches était en platine massif et d'un assez beau poli; l'autre, au contraire, était un miroir de cuivre platiné, sur lequel il y avait beaucoup de diffusion. Nous avions, dans le Mémoire auquel nous renvoyons ici (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXVII, p. 124), fait remarquer l'imperfection de ce miroir platiné, mais alors nous n'en avions pas d'autre à notre disposition.

Les expériences que nous allons maintenant citer ont eu pour but de chercher comment change le pouvoir réflecteur d'un métal, lorsque, l'incidence demeurant la même, on fait varier le degré de réfrangibilité des rayons.

étant égale à l'unité. On peut déterminer I^2 et J^2 en fonction de l'angle d'incidence et de deux constantes θ et ε, au moyen des relations suivantes :

(1) $I^2 = \tan(\varphi - 45^\circ)$. (2) $I^2 = \tan(\chi - 45^\circ)$.

(3) $$\cot\varphi = \cos(2\varepsilon - \nu)\sin\left(2 \operatorname{arc\,tang} \frac{U}{\theta^2 \cos i}\right).$$

(4) $$\cot\chi = \cos\nu \sin\left(2 \operatorname{arc\,tang} \frac{\cos i}{U}\right).$$

(5) $$\cot(2\nu - \varepsilon) = \cot\varepsilon \cos\left(2 \operatorname{arc\,tang} \frac{\sin i}{\theta}\right).$$

(6) $$\theta^2 \sin 2\varepsilon = U^2 \sin 2\nu.$$

Nous avons quelquefois trouvé de l'avantage à les transformer et à les réduire aux quatre relations suivantes :

(1) $$J^2 = \frac{U^2 + \cos^2 i - 2U\cos i \cos\nu}{U^2 + \cos^2 i + 2U\cos i\cos\nu}.$$

(2) $$I^2 = \frac{U^2 + \theta^4\cos^2 i - 2U\theta^2\cos i\cos(2\varepsilon - \nu)}{U^2 + \theta^4\cos^2 i + 2U\theta^2\cos i\cos(2\varepsilon - \nu)}.$$

(3) $$U^2 = \theta^2\frac{\sin 2\varepsilon}{\sin 2\nu}.$$

(4) $$\tan 2\nu = \frac{\theta^2\sin 2\varepsilon}{\theta^2\cos 2\varepsilon - \sin^2 i},$$

qui elles-mêmes le plus souvent, et surtout lorsque i n'est pas trop grand, peuvent s'écrire $U = \theta$ $\nu = \varepsilon$.

$$J^2 = \frac{\theta^2 + \cos^2 i - 2\theta\cos\varepsilon\cos i}{\theta^2 + \cos^2 i + 2\theta\cos\varepsilon\cos i}, \qquad I^2 = \frac{\theta^2\cos^2 i + 1 - 2\theta\cos\varepsilon\cos i}{\theta^2\cos^2 i + 1 + 2\theta\cos\varepsilon\cos i}.$$

Chaleur non polarisée réfléchie sous l'angle d'incidence, 70 degrés.

	INTENSITÉ DE LA RÉFLEXION SUR				
	Acier.	Platine.	Zinc.	Métal des miroirs.	Laiton.
Rayons de la partie verte du spectre....	"	0,59	0,65	0,58	0,63
Rayons de la partie rouge.............	"	0,60	0,60	0,65	0,75
Rayons pris dans la partie obscure du spectre à grande distance du rouge....	0,75	"	"	"	0,90

A la seule inspection de ce tableau on remarque que, pour certains métaux, le laiton par exemple, l'intensité de la réflexion change beaucoup avec le degré de réfrangibilité du rayon employé. Pour d'autres, au contraire, tels que l'acier et le platine, les rayons de toutes les parties du spectre visible se réfléchissent en même proportion; mais on voit aussi que, malgré ces différences, sur tous les miroirs que nous avons étudiés, la réflexion s'accroît beaucoup lorsque l'on opère sur des rayons obscurs pris dans le spectre calorifique, à une distance un peu considérable du rouge.

Si, maintenant, pour comparer le phénomène que nous étudions à celui qui lui correspond en optique, on se rapporte au Mémoire dans lequel M. Jamin a fait connaître en quelle proportion les rayons lumineux des diverses régions du spectre se réfléchissent sur les différents métaux, on voit se soutenir cette identité que l'on retrouve à chaque pas lorsqu'on met en regard la théorie de la lumière et celle de la chaleur rayonnante. Voici, en effet, quelques-uns des résultats obtenus par M. Jamin :

	Intensité de la réflexion lumineuse sur		
	Métal des miroirs	Laiton.	Zinc.
Rayons verts.......	0,62	0,62	0,62
Rayons rouges......	0,69	0,72	0,58

Entre ces nombres et les nôtres, les différences sont légères et ne font, en aucune sorte, disparaître la ressemblance complète des deux phénomènes.

Dans le spectre formé par nos appareils, le maximum de chaleur se trouvait vers le rouge extrême. Dans le bleu et dans la bande obscure correspondante, l'intensité calorifique était assez faible. Lors donc que le pouvoir réflecteur du miroir ne variait pas très-vite avec le degré de réfrangibilité des rayons, il devait être le même pour la chaleur totale et pour celle qui accompagnait le rouge. C'est ce qui est arrivé, comme nous l'avons vu plus haut, pour l'acier et le métal des miroirs; mais on conçoit que, pour d'autres métaux, il eût pu en être autrement.

Les conséquences que l'on peut tirer de ces nouveaux tableaux étant d'accord avec ce que nous avons dit plus haut, nous ne nous y arrêterons pas davantage.

Polarisation et réflexion de la chaleur des lampes à double courant.

Il nous a paru intéressant de répéter, avec la chaleur des lampes, des expériences de réflexion semblables à celles que nous avions faites avec la chaleur solaire. La première difficulté à résoudre était d'obtenir, avec de pareilles sources, des faisceaux formés de rayons peu divergents complétement polarisés, et pourtant assez intenses pour produire des effets mesurables par le thermoscope. Nous y sommes parvenus de la manière suivante : une bonne lampe à modérateur était placé à une distance de $0^{m},34$ d'une lentille

assez grande ayant $0^{m},17$ de distance focale. Immédiatement derrière la lentille était un prisme de spath d'assez petite ouverture, qui donnait à $0^{m},27$ de distance deux images parfaitement séparées. On se débarrassait de l'une d'elles, et l'autre était reçue tout entière, soit directement, soit après réflexion, sur la pile. Dans nos expériences, l'intensité calorifique de l'image conservée était suffisante pour produire, avant toute réflexion, une déviation de 20 à 25 divisions sur notre appareil thermoscopique. Voici maintenant, sous forme de tableau, les résultats auxquels nous sommes arrivés.

Chaleur de la lampe à double courant, polarisée parallèlement au plan d'incidence.

ANGLES d'incidence.	POUVOIRS RÉFLECTEURS du métal des miroirs.		de l'acier.	du platine.		de l'étain.	du zinc.	de l'argent.	du laiton.
30°...	0,70	0,73	0,69	0,677	0,698	0,69	0,685	"	0,875
50...	0,765	0,78	0,77	0,77	0,77	"	"	"	0,88
60...		0,82	"		"	0,785	"	"	"
70...	0,847	0,86	0,87	0,837		0,837	"	"	0,887
76...	0,885	0,895	0,90	0,865		0,888	0,835	0,98	0,895

Chaleur polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

ANGLES d'incidence.	du métal des miroirs.		de l'acier.	du platine.		de l'étain.	du zinc.	de l'argent.	du laiton.
30...	0,665	0,70	0,62	0,655	0,685	0,634	0,675	"	0,81
50...	0,624	0,65	0,55	0,62	0,648	0,62	0,655	"	0,788
60...		0,60	"		"	0,60	"	"	"
70...	0,50	0,52	0,42		0,527	0,545	0,60	"	0,733
76...	0,425	0,46	0,55	0,44	0,46	0,495	0,555	0,859	0,72

On retrouve toujours ici au phénomène la même marche générale. Pour la chaleur polarisée dans le plan d'incidence, la grandeur de la réflexion va croissant avec l'angle. Pour la chaleur polarisée dans le plan perpendiculaire, elle diminue jusque vers 76 degrés. Il n'a pas été possible d'ob-

server sous de plus fortes incidences, sans quoi nous aurions vu sans doute l'intensité croître de nouveau. Le pouvoir réflecteur du laiton varie peu avec l'incidence. Le platine se rapproche beaucoup de l'acier et de l'étain; partout les réflexions sont plus intenses qu'avec la chaleur solaire totale. Enfin, si l'on essaye dans chaque cas de représenter les observations par les formules de M. Cauchy, on y parvient sans peine quand il s'agit de l'acier; mais, pour les autres métaux, on n'arrive pas à des résultats aussi satisfaisants. Le défaut d'homogénéité de la chaleur employée et l'imperfection du poli que prennent les métaux, autres que l'acier et le bronze, suffisent pour expliquer la différence. La dernière cause est très-influente; il en résulte une diffusion qui diminue l'intensité de la réflexion régulière, surtout sous les petites incidences.

Nous ajouterons que lorsqu'on emploie des lampes à cheminée, la position de celle-ci et le plus ou moins d'élévation de la mèche font varier les conditions de la combustion et amènent, dans la nature de la chaleur, des changements qui en produisent de correspondants dans la grandeur des réflexions. Dans les expériences successives, relatives à un même métal, il faut donc avoir soin de replacer la flamme dans des conditions identiques, si l'on ne veut pas avoir des séries un peu différentes, telles que celles que nous avons citées pour le platine et pour le métal des miroirs.

Des différences qui existent entre les pouvoirs réflecteurs d'un même métal pour des rayons de chaleur de sources différentes.

Les nombres inscrits dans le tableau du paragraphe précédent donnent par simple moyenne les pouvoirs réflecteurs des métaux employés pour la chaleur naturelle de la lampe à modérateur. Nous allons les citer, en y joignant celui d'un plaqué d'argent très-brillant, directement déterminé.

Chaleur naturelle de la lampe.

ANGLES d'incidence.	POUVOIRS RÉFLECTEURS							
	du métal des miroirs.	de l'acier.	du platine.	de l'étain.	du zinc.	de l'argent.	du plaqué d'arg.	du laiton.
30°...	0,68 0,71	0,655	0,666 0,69	0,662	0,68	"	0 96	0,84
50...	0,695 0,71	0,66	0,695 0,71	"	"	"	"	0,835
60..	0,71	"	"	0,692	"	"	"	"
70...	0,673 0,69	0,645	"	0,691	"	"	0,97	0,81
76...	0,655 0,68	0,72	0,652	0,691	0,695	0,92	"	0,817

On voit : 1° qu'entre 30 et 76 degrés la valeur de l'angle d'incidence n'a que peu d'influence sur la grandeur de la réflexion ; 2° que tous les nombres ici inscrits sont supérieurs à ceux qui se rapportent à la chaleur solaire et inférieurs à ceux qui sont relatifs à la lampe Locatelli. Nous avons obtenu une réflexion plus grande encore en prenant pour source une lampe à alcool salé. La chaleur de cette lampe ne paraît pas homogène ; mais, prise en totalité, elle se réfléchit sur le laiton, l'acier et le platine en proportion de 94, 88 et 86 pour 100. Enfin le laiton réfléchit 94 $\frac{1}{2}$ et le platine 89 $\frac{1}{2}$ pour 100 de la chaleur obscure qu'envoie une lame de cuivre chauffée à 400 degrés environ. Ces résultats concordent avec les précédents pour prouver que plus la température de la source s'abaisse, plus le pouvoir réflecteur des métaux pour la chaleur qu'elle émet est considérable.

D'après les observations consignées plus haut, l'intensité de la réflexion des rayons pris dans la partie obscure du spectre calorifique solaire s'accroît rapidement lorsque la région dans laquelle on les isole s'écarte du rouge. Nous l'avons même vue, dans le cas du laiton, acquérir une valeur presque égale au pouvoir réflecteur de ce métal pour la chaleur de la lampe Locatelli.

En rapprochant ces résultats, il est difficile de ne pas y

voir une vérification de cette idée, que la chaleur venue des sources à basse température est surtout formée de rayons analogues ou identiques aux moins réfrangibles de ceux qui composent la partie obscure du spectre solaire.

Sans doute, pour que cette manière de voir fût rigoureusement établie, il faudrait estimer directement le degré de réfrangibilité moyen ou la longueur d'onde moyenne des rayons venus de ces deux sources, et nous n'avons pas eu encore le loisir de le faire. Mais au moins nous avons eu l'occasion de constater que, dans des spectres imparfaits obtenus en dispersant par des prismes de verre des faisceaux un peu intenses venus d'une bonne lampe à modérateur, on ne trouve de la chaleur en proportion un peu notable que dans le rouge ou dans la partie obscure moins réfrangible que lui. Or, d'après l'imperfection même des spectres employés, il est impossible de ne pas admettre qu'une forte proportion de la chaleur trouvée dans le rouge vient du mélange de rayons obscurs moins réfrangibles que lui. Tout concorde donc pour indiquer la faiblesse de la réfrangibilité moyenne de la chaleur de ces sources à basse température. Au reste, cette idée à laquelle nous nous trouvons ainsi ramenés par nos expériences de réflexion a, depuis longtemps, été présentée par M. Melloni comme une conséquence de ses nombreuses recherches sur la transmission calorifique.

D'après ce savant, les rayons de la partie obscure du spectre solaire sont de moins en moins transmissibles à travers l'eau à mesure que leur degré de réfrangibilité est moindre. Comme, d'un autre côté, un décroissement rapide dans la transmissibilité à travers ce liquide accompagne ordinairement l'abaissement de température des sources, on en a conclu que les rayons de faible réfrangibilité sont ceux qui prédominent dans la chaleur émanée des sources à température basse.

Nous avons nous-mêmes fait quelques expériences sur ce point, auquel nous nous trouvions forcément conduits par

l'ensemble de nos recherches, et, en étudiant les proportions dans lesquelles différentes sortes de chaleur se transmettent à travers une auge de $0^m,05$ pleine d'eau et fermée par des glaces bien polies, nous avons obtenu les résultats suivants :

Transmission à travers $0^m,05$ d'eau renfermée entre deux glaces polies.

Chaleur solaire totale	0,58
Chaleur solaire obscure prise à une distance du rouge égale à celle qui sépare le rouge de la limite du vert et du bleu	0,14
Chaleur solaire obscure plus éloignée	0,00
Chal. solaire ayant déjà traversé 25 centim. d'eau.	0,92
Chaleur émise par les charbons rendus incandescents dans le courant d'une forte pile	0,23 à 0,24
Chaleur de la craie rendue incandescente dans une flamme d'éther alimentée par l'oxygène	0,20
Chaleur de la lampe Locatelli ou d'une lampe d'Argand à cheminée	0,10
Chaleur de la lampe à alcool salé	0,02 à 0,03
Chal. d'une lampe d'Argand préalablement transmise à travers une lentille et 10 centim. d'eau.	0,51

Nous terminerons en citant une dernière observation qui s'accorde avec les précédentes, et qui donne une indication sur la constitution de la chaleur électrique. Dans un beau spectre formé par les rayons venus des charbons incandescents, nous avons facilement trouvé de la chaleur jusque dans le bleu, tandis que nous n'avons jamais pu y arriver en opérant sur les spectres des lampes ordinaires.

MÉMOIRE SUR LES PHÉNOMÈNES MÉCANIQUES DE LA CIRCULATION DU SANG ;

PAR M. A.-W. VOLKMANN,
Professeur de Physiologie à Halle, en Prusse.

La plupart des physiologistes s'accordent à croire que le mouvement du sang ne saurait se soustraire à l'influence des lois mécaniques ; mais cette opinion, quelque fondée qu'elle soit en théorie, est bien loin d'être prouvée par des

faits. Les phénomènes hydrodynamiques des physiciens ont si peu de ressemblance avec ce qui se passe dans les vaisseaux sanguins, que l'application de leurs lois à la circulation du sang présente de très-grandes difficultés. La physique, pour éclairer de ses expériences les fonctions vitales, doit procéder du simple au compliqué; elle doit prêter aux forces mécaniques des points d'application, qui s'approchent autant que possible des conditions organiques, et qui, par cette ressemblance même, ne se refusent pas aux analogies. Voilà précisément le but des recherches hémodynamiques que je viens de publier dans mon ouvrage allemand (1), et dont je vais donner une analyse dans ce Mémoire. Mais, avant de me livrer à quelques développements, j'ai plusieurs remarques à faire sur les idées d'un célèbre physicien français, qui s'est occupé du même sujet.

M. Poisseuille, après avoir constaté que le cours du sang est entièrement soumis à l'action du cœur, voulait évaluer la force statique de cet organe : c'était demander quelle est la force avec laquelle le cœur pousse le sang dans l'aorte; et pour obtenir cette force il se décida à chercher la hauteur à laquelle montait le mercure dans un tube de verre vertical appliqué à l'aorte. En multipliant cette hauteur par l'aire de l'aorte à sa naissance, il croyait avoir trouvé le volume du mercure, dont le poids lui donnait la force possible avec laquelle le sang se meut dans l'aorte, et par conséquent l'action du cœur gauche dans la circulation. La seule difficulté qui se présenta fut que l'hémodynamomètre ne put être appliqué à l'aorte naissante, mais seulement à une artère plus ou moins éloignée du cœur, où le frottement que le sang éprouve aurait diminué la force qui anime les molécules. Cet affaiblissement de la force statique, à laquelle on devait s'attendre, paraissait être démenti par l'expérience. Deux tubes appliqués simultanément à deux artères, et à des distances différentes du cœur,

(1) *Die Hæmodynamik nach Versuchen, mit* 10 *Tafeln Abbildungen*. Leipzig, 1850.

donnaient des hauteurs parfaitement égales. M. Poisseuille, au lieu de concevoir des doutes à l'égard d'un résultat aussi extraordinaire, s'en sert pour en tirer des conclusions, et établit en principe, qu'une molécule de sang se meut avec la même force dans tout le trajet du système artériel. D'après ces idées, le poids du cylindre de mercure dont la base est l'aire de l'aorte naissante et la hauteur celle de la colonne de mercure, obtenue dans une artère quelconque, serait la force totale avec laquelle le sang se meut dans ce vaisseau, et par suite la force totale du cœur. Or la hauteur de la colonne de mercure étant de 160 millimètres, non-seulement dans toutes les artères d'un même animal, mais à peu de chose près dans les artères d'un mammifère quelconque, M. Poisseuille évalue la force du cœur gauche de l'homme à 4 livres 3 gros 43 grains. Quittons cette théorie pour nous occuper des faits.

Chaque fluide qui parcourt un tuyau exerce deux forces: l'une du courant, l'autre de la pression latérale. Supposons qu'un tuyau d'une aire égale soit placé horizontalement; la pression diminuera en raison directe des distances de l'embouchure à l'extrémité opposée. C'est ce qu'on voit quand on érige verticalement des tubes de verre sur le tuyau, tubes qui permettent au liquide d'entrer et de s'élever à une hauteur correspondante à la pression. Dans cet état de choses, toutes les hauteurs auxquelles l'eau monte dans les différents tubes forment une ligne droite déclinée, et cette ligne penche de manière à couper le courant d'eau à la sortie du tuyau. Voilà un fait qui, à lui seul, prouve que la pression est l'effet du frottement. Nous la voyons diminuer, pour ainsi dire, de l'amont à l'aval, parce que les résistances qui s'opposent au courant du fluide diminuent dans le même sens, et un tube érigé à l'extrémité du tuyau reste vide, parce que la résistance y étant nulle, la pression de même s'y réduit à rien. Ajoutons que tout ce qui augmente les empêchements, relève les hauteurs auxquelles l'eau monte dans nos tubes, preuve décisive

que la pression est soumise au frottement, et que les hauteurs en question s'y rapportent directement.

On ne saurait se méprendre sur l'analogie parfaite qui existe entre le tube chargé de mercure de M. Poisseuille et les tubes appliqués à mon tuyau. L'hémodynamomètre vise à l'une des deux forces que le sang développe dans son cours; je veux dire qu'il indique l'énergie de la pression, mais il ne dit rien de la force qui anime la vitesse des molécules. L'hémodynamomètre, en mesurant une seule des deux forces actives, ne donne pas la force totale du cœur, comme M. Poisseuille est porté à le croire; voyons maintenant si cet instrument apprécie la pression, ou, ce qui veut dire la même chose, s'il évalue la résistance dans toute son étendue.

D'après ce que nous avons vu dans notre tuyau horizontal, il faut s'attendre à un affaiblissement d'autant plus grand de la pression du sang, que les vaisseaux sont plus éloignés du cœur. Reste à savoir si la diminution de la pression est ou n'est pas un phénomène général. Hâtonsnous de dire que l'observation décide affirmativement la question. En continuant mes expériences avec des tuyaux artificiels, je tâchai de m'approcher peu à peu des conditions compliquées d'un système vasculaire organique. Le premier pas du simple au composé fut de me servir de tuyaux d'un calibre inégal et de direction anguleuse; puis je me procurai un appareil dont les tuyaux formaient des embranchements semblables aux ramifications des artères et des veines. Mais il me restait encore un pas à faire. J'employai enfin des tuyaux élastiques, dans lesquels un cœur artificiel lançait de l'eau par ondées. Dans toutes ces expériences la pression diminuait de haut en bas du courant, comme le prouvaient les hauteurs auxquelles l'eau montait dans les tubes qui étaient appliqués à ces conduits. Il est vrai qu'il se trouvait quelques petites exceptions, mais elles n'étaient pas de nature à pouvoir nous inquiéter.

On sait qu'une poutre, enfoncée verticalement dans une rivière, produit une accumulation de l'eau qui monte au-dessus du niveau; c'est par le même principe qu'un rétrécissement de tuyau ou tout autre empêchement subit peut faire que de deux points assez rapprochés, celui qui est plus près de la sortie du liquide prédomine en pression. Du reste, le décroissement de la pression de haut en bas paraît être inévitable, en ce que les liquides qui traversent des tuyaux subissent l'influence d'une loi générale qui exige ce décroissement. Ceci demande quelques explications.

Les physiciens ont démontré que le frottement est une fonction de la vitesse; et comme la pression que les liquides exercent contre les parois de leurs conduits n'est que l'effet du frottement, on doit s'attendre à la voir suivre la même loi. Soient f le frottement et v la vitesse, on a

$$f = Av^2 + Bv,$$

où A et B sont deux coefficients qui dépendent des empêchements, et dont les valeurs se déduisent des expériences. Vu que la pression correspond au frottement, nous obtenons

$$p = Av^2 + Bv,$$

p étant la pression. Cette équation explique très-bien les faits; la seule difficulté est de savoir en faire l'application dans quelques cas compliqués. On pourrait douter d'abord que les tuyaux subdivisés et de forme irrégulière laissassent déterminer exactement la somme des résistances, somme qui répond au p de la formule, et qui ne doit pas nous faire faute dans le calcul. Remarquons cependant que si la pression est une fonction de la vitesse, il faut nécessairement qu'une fraction de la pression le soit aussi :

$$p = Av^2 + Bv,$$

$$\frac{1}{m}p = \frac{A}{m}v^2 + \frac{B}{m}v.$$

C'est ce qui nous aide à vérifier la formule dans tous ces cas compliqués, dont nous avons fait mention plus haut. Nous attacherons un manomètre à un point quelconque de nos conduits irréguliers pour évaluer la pression, nous constaterons la vitesse par la quantité de l'écoulement, nous modifierons les expériences en variant les hauteurs du liquide dans le réservoir qui fournit la dépense, et nous nous servirons des observations faites pour trouver les inconnues d'après les règles des équations.

La grande quantité d'expériences que j'ai faites dans les circonstances les plus variées, ne permettent pas de douter que la formule ne soit applicable dans tous les cas où un liquide quelconque traverse des conduits. Ne pouvant pas détailler mes preuves, je me borne à communiquer une seule série d'observations qui s'y rapportent, et qui me paraissent dignes d'un intérêt général. Prévenons le lecteur qu'il s'agit de savoir si la formule s'applique aussi aux liquides agités par un mouvement d'ondulation. Pour résoudre cette question si importante pour la physiologie du sang, voici ce que j'ai fait.

Un réservoir d'à peu près $1^{m},5$ de hauteur s'ouvrait au fond de sa paroi latérale par un tuyau horizontal muni d'un robinet. Un boyau de chèvre, qui avait presque 4 mètres de longueur et 45 millimètres de circonférence, était attaché au bout libre du tuyau et servait de conduit élastique. Enfin un pendule de grande force réglait par ses mouvements un levier à deux bras, et, moyennant ce levier, le robinet s'ouvrait et se fermait alternativement. Il s'ensuit que l'eau contenue dans le réservoir ne s'écoulait pas tranquillement, mais en saccades, qui communiquaient au boyau un mouvement très-sensible d'oscillation.

Un tube de verre, qui devait indiquer les hauteurs de la pression, fut convenablement adapté au boyau à une distance de 160 millimètres au-dessous du robinet, et la vitesse moyenne du courant, modérée par un rétrécisse-

ment artificiel de l'extrémité de l'intestin, fut constatée par la dépense obtenue en deux minutes. Je n'ai presque pas besoin de dire que chaque expérience se fit de manière que l'eau du réservoir ne put changer de hauteur.

Le pendule mis en jeu, l'eau s'élève dans le tube de verre pour redescendre aussitôt après; ce sont des oscillations qui ne tardent pas, dans mon appareil, à devenir parfaitement régulières. C'est alors seulement que les observations peuvent commencer, supposé qu'on sache à quoi s'en tenir dans ces variations continuelles des hauteurs qu'il s'agit de mesurer. Je suppose que le maximum de hauteur de la colonne d'eau corresponde au maximum de pression, et le minimum de hauteur au minimum de pression. Je suppose ensuite que la hauteur moyenne qui s'obtient d'après la règle d'alliage soit l'équivalent de la pression moyenne. En partant de ce principe, j'ai fait six expériences qui me servaient à chercher les inconnues.

$$A = 0,000068193,$$
$$B = 0,0120481.$$

La vitesse étant 1912, on a

$$0,000068193 \,.\, 1912^2 + 00120481 \,.\, 1912 = P = 272,2,$$

valeur assez rapprochée de 275, qui fut celle de la pression observée. La table suivante va prouver que dans toutes les expériences, le calcul s'accorde très-bien avec les observations.

	HAUTEURS OBSERVÉES.		VITESSE observée	PRESSION MOYENNE.	
	Maximum.	Minimum.		Observée.	Calculée.
1	375	175	1912	275	272,3
2	418	204	2058	311	321,5
3	464	250	2215	357	361,0
4	505	295	2345	400	403,2
5	540	336	2455	438	440,6
6	578	372	2547	475	473,1

Il est temps d'en venir aux conclusions. Concevons deux points distants d'un tuyau qui conduit un liquide, et demandons s'il est possible qu'ils soient exposés à une même pression : on voit évidemment que non. La pression est la somme de deux produits dont les facteurs se trouvent être certaines puissances de la vitesse et les empêchements qui résistent au passage du liquide. Or ces empêchements étant en raison directe de la longueur des conduits, il est clair que la différence de pression doit diminuer avec le rapprochement des deux points en question, mais ne peut devenir nulle que quand la distance devient nulle aussi. Voilà un résultat diamétralement opposé à l'assertion de mon illustre prédécesseur. La pression que M. Poisseuille prétend être la même dans toute l'étendue du système artériel, doit diminuer des troncs aux branches, à moins que la circulation ne soit affranchie des lois de l'hydrodynamique. Il est évident que non-seulement l'hémodynamomètre n'évalue pas la force totale du cœur, mais qu'il n'apprécie pas même les résistances dans toute leur valeur.

D'après ce que nous venons de dire, on conçoit combien il est important de chercher les rapports qui existent entre la pression du sang et sa vitesse. La physique de la circulation aurait dû commencer par examiner si ces rapports dépendent de la formule

$$p = Av^2 + Bv^2.$$

Je suis entièrement convaincu que cette dépendance existe, et j'en donnerai même les preuves, après avoir donné les renseignements nécessaires sur les méthodes qui servent à mesurer les forces qui nous intéressent.

Commençons par examiner la pression. L'hémodynamomètre qui sert à l'évaluer ne suffit point pour obtenir des valeurs exactes. Les oscillations du mercure sont extrêmement rapides, et l'œil a d'autant plus de peine à les suivre, qu'elles sont souvent très-irrégulières; du moins

n'est-il pas possible de saisir exactement le maximum et le minimum de la hauteur d'une même oscillation, ce qui serait pourtant nécessaire pour s'assurer de la pression moyenne. On peut s'approcher de la vérité quand on multiplie les observations; mais cette méthode n'est pas applicable où il s'agit de trouver la pression pour un temps de courte durée.

J'ai mis en usage le kymographion de M. Ludwig, instrument ingénieusement construit pour dessiner une courbe qui représente la pression du sang durant un temps déterminé. Il consiste en un hémodynamomètre, muni d'une espèce de flotteur, c'est-à-dire d'un fer affilé et de forme prismatique qui, en nageant dans le mercure, est forcé d'en suivre les oscillations. Le bout supérieur de ce flotteur dépasse le tube vertical de verre qui l'entoure, et glisse par un conduit de forme triangulaire, ce qui donne à ses mouvements une régularité parfaite et empêche toute sorte de vacillation latérale. Le flotteur porte à son bout libre un pinceau de direction horizontale, et ce pinceau dessine une ligne sur une feuille de papier, qui, en s'échappant par un mouvement continuel de travers, contribue à former la courbe. C'est que la feuille de papier est tendue autour d'un gros cylindre de laiton, qui, moyennant un pendule de rotation, se tourne sur son axe perpendiculaire. Avant de faire monter le mercure par l'accès du sang, on met le cylindre en mouvement, on rapproche doucement le pinceau du papier, et l'on dessine une ligne droite et horizontale qui est l'abscisse. Puis, en ouvrant le robinet, qui jusqu'alors a séparé le sang du mercure, on donne issue aux forces dont on veut observer le jeu. La pression du sang fait monter le mercure, le mercure soulève le flotteur, et le flotteur enfin dirige le pinceau. C'est ainsi que se forme une courbe, qui suit les oscillations du sang dans tous ses détails. Les coordonnées de cette courbe représentant les pressions du sang divisées par 2, on peut

déterminer la pression moyenne pour toute la durée de l'expérience.

L'instrument de M. Ludwig décidera si la pression du sang artériel est partout la même. J'applique deux hémodynamomètres à deux artères d'un même animal, et je les attache au kymographion de manière à produire deux abscisses coïncidentes. Après ces préparatifs, j'ouvre les robinets pour faire peindre les courbes. Si le théorème de M. Poisseuille était juste, ces courbes devraient coïncider aussi; mais cela n'arrive presque jamais, et souvent leurs coordonnées diffèrent considérablement. Ainsi j'ai vu des cas où la différence de pression était représentée par une colonne de mercure de 20 à 30 millimètres de hauteur.

M. Poisseuille, pour décider si la pression diminue du cœur aux capillaires, a appliqué ses instruments à deux artères différentes, à une qui se trouvait assez près du centre de la circulation, et à une autre qui en était plus éloignée. C'est à quoi j'attribue principalement ses erreurs. Dans un système de tuyaux ramifiés dont les branches varient de dimensions et de formes, on ne peut pas supposer que tous les points qui se trouvent à la même distance de l'orifice supérieur soient sujets au même degré de pression. Ce que la théorie exige, c'est que dans les parties d'un système de tuyaux qui font suite les unes aux autres, la pression diminue dans le sens du courant. J'ai trouvé moyen d'appliquer deux hémodynamomètres à une même artère, sans que le courant fût intercepté. Cette précaution prise, je n'ai jamais vu que la théorie eût manqué.

Essayons maintenant de faire ressortir les résultats essentiels de nos observations.

1°. La pression que le sang exerce contre les parois de ses vaisseaux diminue des troncs artériels aux capillaires, et des capillaires aux troncs veineux.

2°. La pression moyenne du sang, dans les carotides des mammifères bien portants, diffère beaucoup plus qu'on

n'a pensé jusqu'à présent. En évaluant la pression d'après la hauteur d'une colonne de mercure, elle monte parfois jusqu'à 321 millimètres, et tombe jusqu'à 90 millimètres, ce qui est presque comme 4 : 1.

3°. Les pressions obtenues ne sont pas en rapport au poids des individus, on peut même obtenir des valeurs à peu près égales dans un cheval et dans un pigeon.

4°. Parmi les mammifères, j'ai remarqué que les individus très-âgés et très-jeunes ne faisaient pas monter le mercure aussi haut que ceux de moyen âge.

5°. Les oiseaux ne cèdent guère aux mammifères en fait de pression hémodynamique. J'ai noté les valeurs : 171 millimètres pour le coq; 161 millimètres pour la cigogne; 157 millimètres pour le pigeon.

6°. Dans les animaux à sang chaud, la pression du sang est considérablement plus grande que dans les animaux à sang froid. L'hémodynamomètre étant placé très-près du cœur, j'ai observé les hauteurs suivantes : *Cyprinus barbus*, 42 millimètres; *Lucius esox*, 35,5; grenouille, 22 à 29; *Testudo gracca*, 23 millimètres.

7°. Les saignées diminuent presque toujours la pression, et généralement d'autant plus qu'elles sont plus abondantes.

Quant à la vitesse du sang, il manquait jusqu'à présent un instrument pour l'évaluer. J'ai fait construire un hémodromomètre, qui remplit cette fonction. Comme les limites que j'ai dû prescrire à ce Mémoire ne me permettent pas de donner une description détaillée de mon instrument, je me bornerai à en indiquer le principe. Qu'on se figure un long tube de verre en forme d'épingle à cheveux, destiné à remplacer une petite section d'artère retranchée et à servir au sang de conduit transparent. Le temps que le sang met à passer, se juge d'après le tic tac d'une montre attachée à la tête et à l'entrée du conduit auditif externe. La chose la plus importante et la seule qui

élève mon tube de verre à la dignité d'un instrument de mathématiques, ce sont certains arrangements que je m'abstiens de détailler et qui tendent à régler les résistances qui s'opposent au passage du liquide. L'instrument fonctionne avec tant de perfection, que la vitesse normale du sang ne saurait être sensiblement altérée.

A l'aide de l'hémodromomètre, je me suis assuré que la vitesse du sang diminue des troncs artériels aux branches, mais moins rapidement que je ne l'avais supposé d'abord. J'ai lieu de croire que la différence de vitesse dans les artères un peu considérables n'est que très-modique, et que le mouvement se ralentit subitement dans le voisinage des capillaires. La vitesse moyenne du sang dans la carotide de beaucoup de mammifères s'est trouvée de 300 millimètres dans une seconde de temps, celle de l'aorte de 400 millimètres. La vitesse du sang est tout aussi indépendante du poids du cœur que la pression, mais, comme celle-ci, elle subit l'influence des saignées. Il n'est pas nécessaire qu'un pouls plus fréquent excite une circulation plus rapide; j'ai même souvent remarqué que les saignées et la section des nerfs pneumogastriques, tout en ralentissant le cours du sang, accéléraient le pouls d'une manière prodigieuse.

Si la vitesse moyenne du sang dans l'aorte est trouvée et que l'aire de ce vaisseau soit connue, on a les données requises pour calculer la dépense du cœur dans un temps déterminé. Soient x la dépense obtenue pour une minute et n le nombre des pouls dans le même temps, on a $\frac{x}{n}$ pour la quantité de sang qu'une contraction du cœur gauche lance dans l'aorte. Il n'est pas sans intérêt d'évaluer cette quantité par un poids qui la rende comparable au poids total de l'individu. D'après douze observations dans lesquelles j'ai employé le cheval, le mouton, la chèvre et le chien, il paraît que le sang évacué par une systole a un rapport assez constant avec le poids des individus, et est à

celui-ci comme 1 : 400. Ceci posé, le cœur gauche de l'homme dépenserait à peu près 6 onces à chaque contraction.

Ayant fait voir comment s'obtiennent les valeurs de la pression et de la vitesse du sang, je reviens à la question principale qui tient au rapport que ces forces ont entre elles. Voyons si ce rapport est tel que la formule hydrodynamique le fait supposer. Il est clair que pour résoudre cette question, on a besoin de valeurs obtenues dans une même expérience. J'ai appliqué un hémodynamomètre au tube de verre qui me servait à mesurer la vitesse, et, après avoir pris les précautions nécessaires pour éviter les erreurs qui auraient pu naître d'un tel assemblage, j'ai fait dans un même temps les expériences dont je vais déduire les coefficients.

Dans un mouton, je trouvai

$$A = 0{,}005386, \quad B = 3{,}227.$$

Ayant évalué la pression par la hauteur d'une colonne de sang, la table suivante fera voir que les pressions calculées se rapprochent passablement des valeurs réelles, vu que la nature compliquée de mes expériences déroge sensiblement à la précision des résultats et ne permet qu'une approximation, qui laisse encore beaucoup à désirer.

	VITESSE OBSERVÉE.	PRESSION OBSERVÉE	PRESSION CALCULÉE.
I.	428 mm	2281 mm	2367,9 mm
II.	411	2424	2236,3
III.	344	1541	1744,4
IV.	292	1512	1401,5

J'ai plusieurs séries d'observations qui, comme la précédente, s'accordent assez bien avec ce que la formule exige; mais je n'en ai que bien peu, en comparaison de la quantité considérable d'expériences que j'ai faites. La cause en est très-simple. Dans la plupart des cas, non-seu-

lement la vitesse du sang, mais encore la pression diffèrent si peu dans les expériences faites dans un même individu, que les équations obtenues ne peuvent pas servir à calculer les coefficients. L'influence de la loi hydrodynamique ne tient pas contre les erreurs inévitables des observations; témoin les deux premiers cas de la table précédente, qui, seulement pour être trop rapprochés l'un de l'autre, ne se plient pas à la formule.

Pour décider la question importante qui nous occupe, il faut tâcher d'obtenir des observations de valeurs très-différentes. Cela me fit penser aux saignées, qui, d'après ce que j'en ai dit plus haut, me permettaient des cas à forces diminuées.

1re *Observation.* — Vitesse du sang dans la carotide égale 280 millimètres, pression évaluée par la hauteur d'une colonne de sang égale 2106 millimètres.

2e *Observation.* — Après une saignée de 54 grammes, vitesse égale 259 millimètres, pression égale 1957 millim.

3e *Observation.* — Saignée de 79 grammes, vitesse égale 186mm,7, pression égale 1728 millimètres.

4e *Observation.* — Saignée de 86gr,5, vitesse égale 88mm,4, pression égale 756 millimètres.

5e *Observation* — Saignée de 76 grammes, vitesse égale 48 millimètres, pression égale 405 millimètres.

Au bout de ces recherches, je fis le calcul nécessaire pour obtenir les coefficients, mais je m'assurai bientôt qu'il n'en existait pas de soutenables. Ce résultat n'a rien d'étonnant, quand on réfléchit que les coefficients dépendent des empêchements, et que les pertes de sang, en causant une contraction des vaisseaux, excitent de nouvelles causes de résistance.

Au lieu de la formule

$$p = Av^2 + Bv,$$

qui ne dit point comment les aires des tubes agissent sur

la pression, il en faut une qui ne néglige pas cette circonstance et qui nous mette en état de tenir compte de la contraction ci-dessus mentionnée.

M. Gerstner a trouvé cette formule. Soient l la longueur d'un conduit, d son diamètre et g l'espace qu'un corps parcourt en tombant dans une seconde de temps, on a

$$p = \frac{4l}{d}\left(a\frac{v^2}{49} + b\frac{v}{\sqrt{d}}\right),$$

a et b étant les coefficients.

Concevons $l = 1$, et nous aurons

$$p = \frac{4}{d}\left(a\frac{v^2}{49} + b\frac{v}{\sqrt{d}}\right),$$

où a et b ne dépendent plus de l'aire des conduits.

Dans mes observations sur le chien, l'aire des vaisseaux égale F dépend du volume du sang qui les remplit. Soient S son volume primitif et S′ le volume réduit par les saignées, il se présente

$$F : F' = S : S'.$$

Considérant que les aires sont entre elles comme les diamètres carrés, on peut substituer à l'équation précédente

$$d^2 : d'^2 = S : S',$$

d'où il résulte

$$d : d' = \sqrt{S} : \sqrt{S'}.$$

En posant le volume primitif du sang $S = 1$ et le rapport du volume diminué du sang S′ au volume primitif égal à R, on obtient

$$d : d' = 1 : \sqrt{R} = 1 : \rho.$$

La formule de M. Gerstner est

$$p = \frac{4}{d}\left(a\frac{v^2}{49} + b\frac{v}{\sqrt{d}}\right),$$

ce qui nous donne, d étant égal à 1,

(1 $$p = a\frac{v^2}{g} + 4bv,$$

et

$$(II) \qquad p' = a\frac{v'^2}{g\rho} + b\frac{4v'}{\rho\sqrt{\rho}};$$

De ces deux équations on tire, en éliminant a, la valeur de b,

$$b = \frac{pv'^2 - \rho p' v^2}{4vv'^2 - \frac{4v'v^2}{\sqrt{\rho}}},$$

et comme l'équation (I) pose

$$p - 4bv = a\frac{v^2}{g},$$

on parvient à trouver a,

$$a = \frac{(p - 4bv)g}{v^2}.$$

Ajoutons que le chien avait un poids de 9100 grammes, et que les pertes de sang causées par les quatre saignées s'élevaient à 295gr,5. Supposé que la quantité primitive du sang soit de 950 grammes (valeur trouvée par la méthode de tâtonnement), nous aurions $950 - 295^{gr},5 = \frac{654^{gr},5}{950}$ pour R. Ceci suffit pour trouver les coefficients

$$a = 23,618, \quad b = 1,5423,$$

facteurs qui servent très-bien à produire les pressions avec les vitesses, comme la table suivante va le prouver.

Expériences sur le chien.

	VITESSE observée.	PRESSION observée.	PRESSION calculée.	DIFFÉRENCE.
I.	mm 280,0	mm 2106	mm 2106,0	0
II.	259,0	1957	2002,9	$+ 1/_{43}$
III.	186,7	1728	1690,6	$- 1/_{46}$
IV.	88,4	756	706,9	$- 1/_{15}$
V.	48,0	405	405,0	0

Concluons donc que la circulation du sang est réglée par une loi hydrodynamique qui trouve son expression dans la formule

$$p = \mathrm{A}v^2 + \mathrm{B}v.$$

Aussi les phénomènes les mieux constatés de la circulation se réunissent-ils pour nous rassurer sur la justesse de nos conceptions théoriques. Depuis Haller et Spallanzani, on sait que le cours du sang artériel est accéléré par les systoles et ralenti par les diastoles, et M. Magendie a prouvé que les expirations et les inspirations agissent dans le même sens. D'un autre côté, les observations de M. Poisseuille et mieux encore des centaines de courbes, que M. Ludwig et moi avons dessinées à l'aide du kymographion, ne laissent aucun doute sur ce que les systoles et les expirations coïncident avec l'élévation des ondes, tandis que les diastoles et les inspirations se lient à leur abaissement. Voilà précisément ce que la formule exige. Il ne nous faudrait que les valeurs des coefficients A et B pour déterminer la vitesse du sang artériel, qui doit se combiner à une certaine pression donnée. De l'équation

$$p = \mathrm{A}v^2 + \mathrm{B}v,$$

on tire

$$v = -\frac{\mathrm{B}}{2\mathrm{A}} + \sqrt{\frac{\left(\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{A}}\right)^2}{4} + \frac{p}{\mathrm{A}}}.$$

Dans un chien je trouvai $\mathrm{A} = 0{,}0168$ et $\mathrm{B} = 2{,}9275$, ayant travaillé à la carotide. La valeur p s'élevait dans la systole à $2012^{\mathrm{mm}},8$ et retombait dans la diastole à $1063^{\mathrm{mm}},8$ hauteur de sang.

Il se déduit de ces données

$$v = 269^{\mathrm{mm}},8 \text{ pour la systole,}$$

et

$$v' = 179^{\mathrm{mm}},2 \text{ pour la diastole.}$$

Revenons à présent à l'évaluation de la force du cœur à

l'égard de laquelle nous avons déjà combattu les idées d'un célèbre prédécesseur, sans tâcher jusqu'ici de leur en substituer de plus justes. Quelle est la force avec laquelle le cœur pousse le sang dans l'aorte? Voilà verbalement la question que M. Poisseuille à élevée, et la même que je me suis proposé de résoudre.

Disons d'abord que cette force doit être en état de produire la vitesse avec laquelle le sang se meut dans l'aorte naissante. Exprimons la force nécessaire à cet effet par la pression d'une colonne de sang, et nous aurons, d'après le théorème de Toricelli, $h = \frac{v^2}{4g}$, h étant la hauteur de ladite colonne de sang.

Si l'aorte, au lieu de faire naître une infinité d'empêchements, ne présentait au sang qu'un simple orifice de passage, la hauteur $h = \frac{v^2}{4g}$ suffirait à l'écoulement; mais comme il y a des empêchements à vaincre, il nous faut une force de plus, c'est-à-dire une force telle, qu'elle puisse tenir l'équilibre à la résistance. Soit la hauteur d'une colonne de sang, qui par la pression suffise à cet effet, égale à h', on parvient, d'après ce que nous avons développé plus haut, à l'équation

$$h' = Av^2 + Bv = p.$$

La force totale du cœur est donc présentée par la somme de deux hauteurs, savoir :

$$\text{(I)} \qquad h = \frac{v^2}{4g},$$

$$\text{(II)} \qquad h' = Av^2 + Bv,$$

$$h + h' = H = \frac{v^2}{4g} + Av^2 + Bv,$$

ou

$$H = \frac{v^2}{4g} + p.$$

On sait déjà que l'hémodynamomètre ne pouvant être ap-

pliqué à l'aorte naissante, nous donne seulement une fraction de la valeur de p, d'où il suit que la force totale du cœur ne peut être évaluée exactement.

Nous terminons ici un exposé qui se borne à analyser les parties purement hydrodynamiques de notre ouvrage. Une telle esquisse rapide et dépourvue de planches, qui devraient venir au secours de l'imagination, ne pourra donner qu'une idée bien incomplète des résultats que nous avons obtenus; mais nous serons satisfait, si elle suffit à éveiller l'attention des physiologistes français, et à inviter ceux d'entre eux qui entendent l'allemand, à s'occuper plus spécialement de nos recherches.

EXPÉRIENCES SUR LA TÉNACITÉ DES MÉTAUX MALLÉABLES, FAITES AUX TEMPÉRATURES 0, 100 ET 200 DEGRÉS;

Par M. A. BAUDRIMONT.

Il y a environ seize ans que j'ai eu la pensée que les lois de la cohésion des corps homogènes, c'est-à-dire celles qui régissent l'action réciproque de leurs particules, pouvaient être déterminées expérimentalement. Ce résultat ne pouvait être obtenu immédiatement; car, ainsi que cela arrive toutes les fois que l'on veut se frayer une nouvelle voie, on rencontre une foule d'obstacles qu'il faut surmonter avant de passer outre. Afin d'aplanir les difficultés qui entravaient l'accomplissement de mon projet, je me suis fait un programme d'une suite de recherches préparatoires qu'il était indispensable de suivre d'une extrémité à l'autre, avant même d'aborder l'objet principal vers lequel je dirigeais tous mes efforts. Ce programme comprenait l'étude de la constitution des fils métalliques, celle de leur élasticité et de leur ténacité.

En 1835 j'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie

les recherches sur la constitution des fils métalliques, recherches qui ont été insérées dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LX.

Il est résulté de cette première série de travaux, que les métaux n'acquièrent des propriétés constantes que par un recuit convenable, et que les différents moyens que l'on emploie pour les écrouir, tels que le martelage, le laminage et l'étirage, en faisant varier leur volume d'une manière notable, apportaient en même temps des modifications considérables dans leur ténacité.

En avril 1837, j'ai entrepris les expériences sur l'élasticité des métaux. Elles ont été faites par la méthode d'allongement sur le cuivre, le fer, l'argent, le platine, l'or, le plomb et l'étain. J'ai trouvé par ces expériences, et en opérant par une méthode exacte et facile à mettre en pratique, que l'allongement des fils métalliques était proportionnel aux charges qu'on leur faisait supporter jusqu'à leur rupture; résultat que M. Wertheim a depuis obtenu par une suite d'observations non moins nombreuses et non moins positives.

Cette série d'expériences n'a pu être publiée, parce que, dans un vol qui a été commis chez moi, on a enlevé l'instrument dont je m'étais servi pour mesurer les diamètres relatifs des fils sur lesquels j'avais opéré; instrument dont l'unité m'était inconnue. Toutefois j'avais obtenu des résultats suffisants pour le but que je me proposais d'atteindre, et je pouvais passer outre.

C'est en 1843 seulement que j'ai pu entreprendre la troisième série d'expériences, celle relative à la ténacité des métaux, et qui est l'objet du présent Mémoire. Depuis cette époque, M. Wertheim a publié le résultat de recherches analogues aux miennes; cependant, comme il n'a point opéré à la température o degré, comme il a laissé des lacunes relatives au cuivre et au palladium, et que d'ailleurs

nous n'avons pas opéré par le même procédé, je crois devoir les soumettre au jugement de l'Académie.

Les métaux soumis à l'expérience ont été le cuivre, l'or, le platine, l'argent, le palladium et le fer. Ils furent étirés en fils en les faisant passer finalement par la même ouverture d'une filière, le fer excepté, qui était en fil plus mince, parce que, sans cette précaution, il eût exigé un poids trop considérable pour être rompu.

Tous ces fils furent soumis à une traction qui s'accroissait lentement, régulièrement et sans secousse, jusqu'à ce qu'elle fût parvenue à les rompre.

J'ai d'ailleurs opéré successivement à o degré dans de la neige fondante, à + 100 degrés dans de l'eau bouillante, et à + 200 degrés dans un bain d'huile que l'on chauffait fort lentement, et dont la température était mesurée par un thermomètre à mercure.

Les fils avaient été recuits avec beaucoup de soin; ils étaient maintenus horizontalement dans une chaudière de fonte contenant la matière qui devait servir de bain. Cette chaudière était suspendue par des chaînes passant sur des poulies, qui permettaient de la lever et de la baisser à volonté, afin de pouvoir commodément fixer les fils qui devaient y plonger. Le fourneau destiné à chauffer la chaudière, lorsque l'on opérait à une température élevée, était d'ailleurs porté sur un chariot roulant sur des galets métalliques, de manière que l'on pouvait l'éloigner instantanément afin de descendre la chaudière.

Les fils étant d'un faible diamètre et bons conducteurs de la chaleur, il est évident qu'ils atteignaient rapidement la température du bain, et s'y maintenaient constamment, malgré la chaleur développée par la traction à laquelle ils étaient soumis. Une de leurs extrémités était fixée d'une manière invariable à un châssis de fer; l'autre, à l'aide d'une chaîne légère, mais solide, et par trois poulies de

renvoi, communiquait avec un seau de zinc dans lequel du sable sec coulait avec une lenteur que l'on pouvait faire varier à volonté, en inclinant plus ou moins le vase ou l'espèce de sablier qui le contenait. Lorsque le fil métallique se rompait, le seau de zinc, en tombant, faisait partir une détente qui arrêtait immédiatement l'écoulement du sable. Le seau, le sable qu'il contenait et son crochet étaient ensuite posés sur une forte balance d'une bonne exécution et très-sensible.

L'examen de la *Pl. III,* représentant l'appareil qui a servi à faire ces expériences, donne une idée plus précise que la description précédente.

Le diamètre des fils a été mesuré à + 16 degrés de température, à l'aide d'un sphéromètre sensible à $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Le résultat direct des expériences est consigné dans les tableaux suivants :

Diamètres des fils métalliques à + 16°.

	mm
Cuivre	0,45000
Or	0,41250
Platine	0,41000
Argent	0,39825
Palladium	0,39750
Fer	0,17500

Expériences sur la ténacité des métaux à 0 degré.

NOMS DES MÉTAUX.	DURÉE de l'expérience.	POIDS.	MOYENNE des poids.
Cuivre	6'.38" 9. 1	4585 gr 4500	4542 gr
Or	2.37 2.24 2.36	2546 2336 2495	2459
Platine	2. 2 2. 4	2934 3040	2987
Argent	2.39 2.26 2.32	3565 3520 3500	3528
Palladium	3.29 3 19	4590 4465	4527
Fer	3 40 3.53 4. 3 3.44	4978 5046 4929 4807	4940

Expériences sur la ténacité des métaux à + 100 degrés.

NOMS DES MÉTAUX.	DURÉE de l'expérience.	POIDS.	MOYENNE des poids.
Cuivre	2.56 3. 9 2.55 2.57	3977 3931 3990 3933	3958
Or	2.11 2.11 3.47	2054 2107 1945	2035
Platine	3.28 1.36 1.35	2395 2696 2547	2546
Argent	1.51 2. 4 1.53 2.29	2789 3055 2901 2846	2898
Palladium	3.35 3. 6	4083 3980	4031
Fer	3.35 3 25 4.12 3.46	4581 4566 4461 4835	4611

Expériences sur la ténacité des métaux à + 200 degrés.

NOMS DES MÉTAUX.	DURÉE de l'expér.	POIDS.	MOYENNES des poids.
Cuivre	4'.54"	3312gr	3296gr
	3.28	3027	
	4. 8	3590	
	3.13	3257	
Or	0.45	1695	1722
	0.46	1750	
Platine	1.30	2184	2281
	1.17	2269	
	1.19	2392	
Argent	1.10	2329	2314
	1. 5	2300	
Palladium	1.34	2985	3360
	1.54	3470	
	1.58	3625	
Fer	3.10	5130	5057
	3.10	5097	
	3. 2	4914	

Quoique les expériences consignées dans les tableaux précédents aient été faites dans de bonnes conditions, il n'est pas moins vrai qu'elles présentent des écarts assez considérables; cependant ces écarts ont lieu dans de telles limites, qu'elles ne laissent pas moins voir avec netteté que la ténacité des métaux varie avec la température à laquelle on les soumet, et selon des lois déterminables pour chacun d'eux.

Au point de vue de la théorie, le maximum de ténacité est celui qui doit se rapprocher le plus de la réalité; car, dans les expériences que j'ai faites, rien n'a pu augmenter la cohérence des particules des métaux, et une foule de circonstances, au contraire, ont pu la diminuer. Au point de vue de la pratique, le résultat moyen est celui qu'il faut adopter, car il offre plus de chances pour être rencontré dans les applications.

Le tableau suivant a été construit d'après ce principe; il contient en outre l'indication de la ténacité des métaux sur lesquels j'ai opéré, pour 1 millimètre carré de section : indication qui permet de les comparer les uns aux autres.

Ténacité des principaux métaux malléables aux températures 0, 100 et 200 degrés, pour le diamètre et la section trouvés expérimentalement, et pour 1 millimètre carré de section trouvé par le calcul.

MÉTAUX.	DIAMÈTRE à + 16°.	AIRE de la section.	TÉNACITÉ à 0°.	TÉNACITÉ à + 100°.	TÉNACITÉ à + 200°.	TÉNACITÉ pour 1 millimètre carré de section. à 0°.	TÉNACITÉ pour 1 millimètre carré de section. à + 100°.	TÉNACITÉ pour 1 millimètre carré de section. à + 200°.	
	mm	mmq	gr	gr	gr	gr	gr	gr	
Or	0,41250	0,13364	2546	2107	1750	19,051	15,766	13,094	Maxima.
			2479	2035	1722	18,400	15,224	12,878	Moyennes.
Platine	0,41000	0,13202	3040	2696	2392	23,026	20,421	18,118	Maxima.
			2987	2546	2281	22,625	19,284	17,277	Moyennes.
Cuivre	0,48000	0,18095	4585	3990	3590	25,338	22,050	19,839	Maxima.
			4542	3958	3296	25,100	21,873	18,215	Moyennes.
Argent	0,39825	0,12456	3565	3055	2329	28,620	24,526	18,705	Maxima.
			3528	2898	2314	28,324	23,266	18,577	Moyennes.
Palladium	0,39750	0,12409	4590	4083	3625	36,983	32,871	29,212	Maxima.
			4527	4031	3360	36,481	32,484	27,077	Moyennes.
Fer	0,17500	0,02405	5046	4835	5130	209,813	201,039	213,305	Maxima.
			4910	4611	5057	205,405	191,725	210,270	Moyennes.

Il résulte des expériences consignées dans ce travail :

1°. Que la ténacité des métaux varie avec la température ;

2°. Qu'elle décroît généralement, mais non sans exception, quand la température s'élève ;

3°. Que, pour l'argent, elle diminue plus rapidement que la température ;

4°. Que, pour le cuivre, l'or, le platine et le palladium, elle décroît moins vite que la température ;

5°. Que le fer présente un cas particulier fort remarquable : à + 100 degrés sa ténacité est plus faible qu'à 0 degré, mais à + 200 degrés elle est plus grande qu'à cette dernière température.

M. Wertheim a, de son côté, obtenu un résultat analogue à celui qui vient d'être signalé. Les expériences d'ailleurs ont été répétées un nombre de fois suffisant pour qu'il ne reste aucun doute à cet égard.

Si l'on prend les ténacités pour ordonnées et les températures pour abscisses ; si l'on joint les points ainsi obtenus par des lignes droites, on voit, à la simple inspection de ce résultat graphique, que, si la ténacité du fer doit être représentée par une courbe affectant quelque symétrie, le minimum de ténacité doit être un peu au-dessous de + 100 degrés ; mais que, si la variation de la ténacité du métal est due à un nouvel arrangement des molécules entraînant avec lui une variation dans la chaleur latente, ainsi que cela est probable, le minimum de la ténacité doit être au delà de + 100 degrés, et la ligne qui la représente doit se relever brusquement et parallèlement aux ordonnées. Des expériences ultérieures sont indispensables pour juger cette question, qui offrira un grand intérêt, non-seulement au point de vue de la théorie, mais encore parce qu'elle se rattache au métal le plus usuel, à celui-là même qui est employé pour faire les chaudières à vapeur.

SUR L'ACIDE DE L'EQUISETUM FLUVIATILE, ET SUR QUELQUES ACONITATES;

PAR M. S. BAUP.

En analysant l'espèce de prêle, dite communément queue-de-cheval (*Equisetum fluviatile*), M. Braconnot découvrit dans cette plante, comme on sait, un acide particulier (1), qu'il nomma *équisétique*.

M. Regnault l'ayant aussi extrait de la même plante et d'une espèce voisine, l'*Equisetum limosum* (2), en fit l'analyse; il le trouva isomère avec l'acide maléique, et, d'après quelques propriétés communes aux deux acides, il les considéra comme étant identiques.

Cette identité ayant été mise en doute dans quelques ouvrages récents (3), je voulus être fixé à cet égard, soit à cause d'une analyse du bimaléate calcique, que sur l'annonce de cette identité j'avais publiée sous le nom de biéquisétate calcique; soit en vue de travaux inédits qui s'y rapportaient indirectement, tels que l'examen comparatif entre l'acide retiré de l'aconit (*Aconitum Napellus*), et l'acide artificiel *citridique*, etc. Par ces divers motifs, je crus devoir extraire l'acide de la prêle pour pouvoir l'étudier comparativement à ces trois acides.

Voici comment j'ai opéré pour son extraction : une certaine quantité de suc de la prêle fluviatile, d'où la chlorophylle s'était séparée spontanément, fut précipitée par l'acétate plombique; le dépôt grisâtre, assez considérable, fut jeté sur des toiles et lavé. Il fut décomposé par l'acide sulfurique, et, comme je reconnus dans la liqueur séparée du

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXIX, page 5.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXII, page 208.

(3) Entre autres dans le Dictionnaire de Chimie de Liebig, Poggendorff et Wœhler (*Handwærterbuch der Chemie*), article EQUISETSÆURE, etc.

sulfate de plomb la présence de l'acide malique et d'une substance astringente, je précipitai par la gélatine, qui y produisit un dépôt assez considérable brunâtre et filandreux. Pour séparer l'acide malique, je fis dissoudre dans la liqueur du carbonate de chaux. Après évaporation à consistance sirupeuse et repos, il s'y déposa une certaine quantité de bimalate calcique, que je séparai.

Enfin l'acétate de plomb, de nouveau employé, y reproduisit un précipité gris pâle, plus pur que le premier, et qui fut à son tour décomposé par l'acide sulfurique.

Par une évaporation ménagée de la liqueur et le repos, l'acide se déposa en croûtes brunâtres qui furent purifiées par des cristallisations très-multipliées, par l'emploi du charbon et la solution dans l'éther. Après ces opérations longues et fastidieuses, l'acide était d'une blancheur et d'une pureté parfaites.

Avant d'aller plus loin, je mentionnerai un autre produit, retiré du suc après la formation du premier dépôt grisâtre par l'acétate de plomb.

L'acétate triplombique y produisit un abondant précipité jaune; après deux jours, il s'était déposé sur les parois du vase des grains arrondis, durs et jaunâtres, de phosphate de plomb. Le précipité jaune fut décomposé par l'acide sulfurique. J'en retirai un acide incristallisable, se rapportant par ses propriétés à l'acide lactique, et une matière grenue, noirâtre, qui, après avoir été dépurée, se présenta avec les caractères d'une matière jaune particulière; très-peu soluble dans l'eau froide; se déposant en beaux flocons jaunes, d'une solution aqueuse bouillante; soluble et cristallisable dans l'alcool; peu soluble dans l'éther; donnant au coton aluminé une nuance jaune qui ne le cède pas en beauté à celle que fournit la gaude. Je la ferai connaître plus en détail après l'avoir étudiée comparativement avec d'autres substances jaunes d'une origine analogue, et la désignerai sous le nom de *flavéquisétine*.

Je reviens à l'acide blanc extrait du précipité par l'acétate plombique. Il est complétement soluble dans l'éther. L'alcool à 88 centièmes en dissout, à 12 degrés centigrades, la moitié de son poids. A 15 degrés, il faut 3 parties d'eau pour en dissoudre une d'acide; à chaud, il s'en dissout davantage, et l'excédant se dépose, par le refroidissement, en croûtes blanches et verruqueuses.

Lorsque l'acide pur a cristallisé lentement, on y distingue des petites lamelles quadrangulaires, transparentes, ordinairement réunies par leurs angles opposés. La disposition prononcée de cet acide à grimper sur les parois des cristallisoirs, et l'absence complète d'adhérence à ces parois, sont un caractère empirique à noter.

Quelque pur qu'il soit, cet acide, exposé à une chaleur douce et graduellement augmentée, se fond en brunissant et en émettant des vapeurs acides, et finit par laisser un charbon volumineux; en un mot, il n'est pas volatil.

La solution de cet acide est précipitée par les acétates plombiques et par le nitrate mercureux. Elle n'est pas précipitée par le nitrate d'argent et par le nitrate de plomb; ce n'est que lorsque l'acide a été neutralisé, du moins en partie, qu'il s'y produit aussitôt un abondant précipité blanc. Les sels ferriques, qui ne communiquent d'abord à l'acide libre qu'une nuance rougeâtre, déterminent immédiatement dans les sels neutres, et même dans les sursels, un abondant précipité en flocons rougeâtres et gélatineux.

Tous ces caractères que j'ai constatés dans l'acide retiré de l'*Equisetum fluviatile,* je les ai reconnus aussi à l'acide que j'avais extrait du suc de l'*Aconitum Napellus,* et à celui formé dans la décomposition peu avancée de l'acide citrique par la chaleur, à l'acide *citridique*. Tous ces mêmes caractères, et, de plus, l'examen comparatif que j'ai fait de plusieurs combinaisons salines des acides retirés de ces trois sources, m'ont amené à conclure qu'on ne pouvait conserver le moindre doute sur leur parfaite identité.

En conséquence, je n'emploierai, dans la suite de ce travail, que le seul nom d'*aconitique*, pour désigner cet acide de quelque source qu'il soit provenu, et je proposerai de bannir l'emploi du mot équisétique appliqué à ce même acide, puisqu'il a été retiré pour la première fois des aconits; analysé et décrit (ainsi que plusieurs de ses combinaisons), sous ce nom, par M. L.-A. Buchner, dans un Mémoire (1) qui renferme à peu près tout ce qu'on sait jusqu'à présent sur cet acide.

J'ajouterai qu'il existe encore une autre raison d'employer exclusivement le mot aconitique, c'est le changement proposé par M. Crasso (2) des mots citribique et citricique (3) en ceux de citraconique et itaconique (4) admis aujourd'hui par les chimistes, lesquels mots doivent rappeler que ces acides sont le résultat de la décomposition de l'acide aconitique, produit lui-même dans ce cas pendant la décomposition de l'acide citrique par la chaleur.

Quant à l'identité de cet acide avec l'acide maléique, on ne peut l'admettre; car, bien que ces acides soient isomères, ils diffèrent cependant par leurs propriétés; et, par exemple, l'acide maléique est volatil, tandis que l'acide aconitique ne l'est pas. Leur degré de solubilité est différent ainsi que leur forme cristalline; l'acide maléique donne avec la potasse un bisel, et, de plus, comme je l'ai reconnu, un quadrisel, tandis que l'autre ne donne pas de quadrisel, etc.

Je vais maintenant donner le résultat de mes expériences faites avec quelques aconitates en étudiant comparativement l'acide aconitique tiré des trois sources différentes dont j'ai parlé plus haut.

---

(1) *Buchner's Repertorium*, tome LXIII, page 145.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 313.
(3) L'ancien acide citrique pyrogéné et le nouveau.
(4) Des mots citrique et aconitique renversés.

Aconitates potassiques.

Aconitate neutre. — Cette combinaison de l'acide aconitique avec la potasse avait seule été décrite comme incristallisable et se réduisant par l'évaporation en une masse gommeuse, très-hygroscopique (Buchner).

Biaconitate potassique. — Si pour la préparation de ce sel on ajoute, comme cela se pratique ordinairement pour former les bisels, une partie d'acide libre à une partie d'acide neutralisée par la base, le sel que l'on obtient dans les premières cristallisations n'est point un bisel, comme il était naturel de le supposer avant de l'avoir examiné, c'est un sel avec une plus forte proportion d'acide. Mais en continuant l'évaporation des eaux mères, on finit par obtenir un sel différent du premier par sa composition, par la forme de ses cristaux et par ses autres propriétés; celui-ci est le biaconitate de potasse.

Si l'on dissout ce dernier sel dans 3 à 4 parties d'eau froide, il se décompose aussitôt; un sel plus acide que le biaconitate se dépose sous forme de poudre cristalline, et le liquide se trouve contenir encore du bisel avec du sel neutre.

Ne pouvant donc purifier les cristaux de ce bisel par la cristallisation, on doit se borner à une épuration en les plaçant sur du papier joseph sous une cloche humectée, puis à l'air pour finir de les sécher.

La manière la plus courte de préparer ce sel est, par conséquent, d'ajouter à une partie d'acide aconitique neutralisée par la potasse environ $\frac{1}{2}$ partie d'acide libre, puisque ce bisel ne peut cristalliser qu'au sein d'une solution neutre. Après chaque cristallisation, on peut ajouter un peu d'acide avant de concentrer l'eau mère pour rétablir le même rapport qu'auparavant.

Le biaconitate cristallise en lamelles quadrangulaires ou prismes très-comprimés, transparents, inaltérables à l'air.

Il est bien plus soluble que le sel plus acide qui prend naissance au moment de sa solution dans l'eau.

Pour déterminer sa composition, j'ai précipité la potasse au moyen du chlorure platinique en excès. Après l'évaporation à siccité, j'ai employé l'alcool pour séparer le chlorure platinicopotassique et le laver sur un filtre, après quoi il a été séché à 100 degrés, puis pesé.

Dans une première expérience, $0^{gr},631$ de bisel ont donné $0^{gr},945$ de chlorure platinicopotassique représentant 29,12 pour 100 de potasse.

Dans une seconde expérience, $0^{gr},704$ de bisel ont produit $1^{gr},062$ de chlorure, ou 29,19 pour 100 de potasse.

L'acide a été déterminé par la neutralisation de 1 gramme de sel; dans une expérience, j'ai obtenu le nombre 165 comme équivalent de ce sel; et, dans une seconde expérience, 165,8.

Le biaconitate potassique est donc composé comme suit :

1 équivalent de potasse...	47,2	28,92
2 équivalents d'acide.....	98,0	60,05
2 équivalents d'eau......	18,0	11,03
	163,2	100,00

Triaconitate potassique. — On ne connaissait jusqu'ici comme sursels composés d'acides organiques et de bases que des bisels et des quadrisels; l'acide aconitique présente, sous ce rapport, un intérêt particulier comme étant le premier exemple d'un acide organique se combinant dans une proportion triple de celle du sel neutre; j'ai trouvé que la potasse ainsi que l'ammoniaque formaient avec lui des triaconitates bien déterminés. La chimie inorganique n'offre qu'un très-petit nombre de combinaisons pareilles, parmi lesquelles l'une des mieux connues est le tri-iodate potassique de Sérullas.

Le triaconitate potassique est le sel qui se précipite lors

de la solution du biaconitate potassique dans l'eau froide; mais la manière la plus simple de l'obtenir est d'ajouter à une partie d'acide neutralisée par la potasse deux parties d'acide libre.

Ce triaconitate cristallise ordinairement en petites lames triangulaires, superposées, formant des petits paquets disposés concentriquement, le sommet des triangles isocèles au centre et leur base à la circonférence. Il se dépose aussi assez fréquemment comme un magma blanc consistant en une poudre cristalline. Les cristaux de ce sel, transparents d'abord, deviennent complétement opaques après un temps plus ou moins long; il paraît que là se borne ce changement d'aspect, car je n'ai pu reconnaître de différence dans le poids du sel devenu opaque.

Exposés à 100 degrés, ces cristaux ne perdent pas d'eau de cristallisation; à une chaleur plus élevée, ils jaunissent même avant d'éprouver une perte sensible.

Le triaconitate potassique se dissout dans 11 parties d'eau à 15 degrés centigrades. Ce degré de solubilité a été obtenu en laissant la solution en contact, à cette température, pendant plus de vingt-quatre heures avec un grand excès de sel, disposé de manière à ce qu'il s'élevât toujours, sur l'un des côtés de la fiole, au-dessus du niveau du liquide. Si, au contraire, on dissout à chaud, il en reste davantage en solution, même plusieurs jours après la cristallisation, et d'autant plus que la chaleur a été plus prolongée ou qu'on a fait bouillir plus longtemps; elle prend, dans ce cas, une nuance jaune qui s'affaiblit un peu par le refroidissement. Le sel qu'on en obtient alors est jaunâtre. Cette facile altérabilité par la chaleur est commune à d'autres aconitates et à l'acide lui-même.

$0^{gr},600$ de ce trisel, bien pur, ont produit, par le chlorure platinique, 0,698 de chlorure platinicopotassique, représentant 22,46 pour 100 de potasse.

0gr,725 du même sel ont fourni 0,839 de sel jaune, ou 22,34 pour 100 de potasse.

La neutralisation a donné, dans une expérience, le nombre 212,4 pour son équivalent; et, dans deux autres expériences, 212. Ce qui m'autorise à présenter comme suit la composition du triaconitate potassique :

1 équivalent de potasse...	47,2	22,24
3 équivalents d'acide.....	147,0	69,28
2 équivalents d'eau......	18,0	8,48
	212,2	100,00

Aconitates sodiques.

Aconitate neutre. — Masse hygroscopique sans traces de cristallisation; ne pouvant se sécher à l'air; insoluble dans l'alcool.

Biaconitate sodique. — Formé à la manière ordinaire des bisels. Il se dépose, sous forme de poudre cristalline, d'une solution très-concentrée. Il se dissout dans 2 parties d'eau à 15 degrés centésimaux.

Pour l'obtenir mieux cristallisé, en feuillets micacés, il faut ajouter de l'alcool à une solution saturée de ce sel dans l'eau. Déposé soit de l'une, soit de l'autre de ces solutions, il contient toujours 5 équivalents d'eau.

Il s'effleurit dans un air un peu sec, et y perd, à très-peu près, la moitié de son eau de cristallisation.

Exposé à 100 degrés, il perd 4 équivalents d'eau; le 5e ne peut lui être enlevé sans le décomposer. Par une exposition à l'air libre, il reprend assez promptement près de 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau, et le poids du sel est alors invariable; en sorte que le sel effleuri renferme 2 $\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, ou, théoriquement, suivant ma manière de voir, 2 $\frac{4}{9}$ équivalents. Il jaunit et se décompose, ainsi que les sels potassiques et ammoniques, à une chaleur peu élevée.

La facile efflorescence du biaconitate sodique ne permet-

tant pas de l'analyser avec sûreté, comme hydrate complet, je ne rapporterai pas ici toutes les expériences analytiques que j'en ai faites; je me bornerai à citer les expériences relatives à la soude dans le sel effleuri:

$0^{gr},469$ de bisel effleuri ont donné, par la calcination, 0,166 de carbonate sodique, représentant 20,35 pour 100 de soude.

$0^{gr},498$ du même sel ont produit 0,176 de carbonate, soit 20,72 pour 100 de soude.

Par la neutralisation, l'hydrate complet a donné pour équivalent, dans deux expériences, les nombres 174,6 et 173,5.

L'hydrate complet du biaconitate sodique est composé comme il suit:

1 équivalent de soude....	31,2	17,91
2 équivalents d'acide	98,0	56,26
5 équivalents d'eau......	45,0	25,83
	174,2	100,00

L'hydrate effleuri :

1 équivalent de soude....	31,2	20,63
2 équivalents d'acide.....	98,0	64,82
$2\frac{4}{9}$ équivalents d'eau.....	22,0	14,55
	151,2	100,00

La différence entre $2\frac{4}{9}$ équivalents d'eau et l'équivalent restant dans le desséché, est, théoriquement, de 8,55 pour 100; j'ai trouvé, par l'expérience, des nombres compris entre 8,40 et 8,70 pour 100.

Aconitates ammoniques.

Aconitate neutre. — Il avait déjà été indiqué comme incristallisable.

Biaconitate ammonique. — Ainsi que pour le sel potassique correspondant, si l'on prend pour sa préparation 2 équivalents d'acide pour 1 de base, le sel cristallisé que

l'on obtient d'abord n'est point le bisel, comme on l'a cru, mais un sel avec 3 équivalents d'acide; le bisel, étant très-soluble, ne se dépose que lorsque l'eau mère est très-concentrée.

Il faut aussi, pour former ce bisel directement, ajouter seulement $\frac{1}{2}$ partie d'acide à 1 partie neutralisée par l'ammoniaque. L'évaporation doit se faire à une chaleur très-douce. Il se dépose, après quelque temps, en croûtes cristallines, consistant en prismes microscopiques répartis uniformément au fond des cristallisoirs; on doit le placer sur du papier brouillard, sous une cloche maintenue humide, et achever sa dessiccation à l'air.

Le biaconitate ammonique est plus soluble que le triaconitate. Aussitôt qu'il est dissous dans l'eau, il se décompose; du triaconitate se dépose sous forme de poudre, et le liquide restant contient alors du sel neutre avec du bisel, comme cela a lieu dans la décomposition du bisel potassique.

$0^{gr},538$ de biaconitate ammonique, décomposés par le chlorure platinique, puis le chlorure platinico-ammonique calciné, ont produit 0,395 de platine, représentant 12,61 pour 100 d'ammoniaque.

$0^{gr},549$ du même sel ont donné, traités de la même manière, 0,298 de platine, ou 12,45 pour 100 d'ammoniaque.

Dans deux expériences de neutralisation, j'ai obtenu les nombres 135,5 et 135 pour l'équivalent de ce sel, dont la composition est :

1 équivalent d'ammoniaque..	17,0	12,782
2 équivalents d'acide.......	98,0	73,684
2 équivalents d'eau........	18,0	13,534
	133,0	100,000

Triaconitate ammonique. — On peut le préparer comme le trisel potassique, en ajoutant 2 parties d'acide à 1 partie neutralisée par l'ammoniaque.

Il se dépose ordinairement en cristaux distribués en amas hémisphériques. Lorsque la cristallisation s'est effectuée très-lentement, on y reconnaît des lamelles triangulaires, isocèles, transparentes, tronquées parallèlement à leur base. Il est soluble dans 6 $\frac{1}{2}$ parties d'eau à 15 degrés centigrades, et en plus forte proportion à chaud.

0gr,623, traités par le chlorure platinique, ont donné 0,318 de platine, représentant 8,76 pour 100 d'ammoniaque.

0gr,576 ont fourni 0,299 de platine, ou 8,91 pour 100 d'ammoniaque.

Dans trois expériences de neutralisation, deux ont donné, pour l'équivalent, le nombre 191,6, et la troisième 192,2.

La composition du triaconitate ammonique est donc :

1 équivalent d'ammoniaque..	17,0	8,901
3 équivalents d'acide.......	147,0	76,963
3 équivalents d'eau..	27,0	14,163
	191,0	100,000

Aconitate calcique.

Ce sel se trouve en assez grande quantité dans l'extrait d'aconit ; c'est de là que M. Buchner a retiré l'acide aconitique qu'il a décrit et analysé. Il a reproduit cette combinaison cristallisée en mélangeant de l'aconitate sodique avec du chlorure de calcium.

Celui que j'ai employé pour les expériences qui suivent, avait été obtenu par la combinaison directe de l'acide avec la chaux.

Si on laisse évaporer à une légère chaleur, sans l'agiter, une solution d'aconitate calcique, elle peut être réduite jusqu'en consistance sirupeuse et au delà, sans donner d'indices de cristallisation ; si on l'abandonne alors à l'air, une portion s'élève vers le milieu de la capsule en une masse gélatiniforme qui finit par se dessécher, se fendillant

et prenant l'aspect de la gomme arabique. Si, au contraire, on a mis dans la solution à évaporer quelques fragments de ce sel cristallisé, alors il se dépose en cristaux très-fins à mesure que l'évaporation avance.

L'aconitate calcique se dissout dans 98 à 99 parties d'eau, à 15 degrés centigrades.

A 100 degrés, ce sel ne perd pas toute son eau de cristallisation; pour la chasser entièrement, il faut augmenter la chaleur, et le sel jaunit.

Trois expériences (tirées d'un ancien travail où ce sel fut désigné sous le nom de *citridate calcique*), m'ont donné par la calcination, dans un double creuset de platine et à une forte chaleur, un résidu de chaux vive qui, après avoir été pesé, fut traité par de l'acide chlorhydrique, et ne donna pas le plus léger indice d'acide carbonique:

1gr,598 ont laissé 0,471 de chaux, ou 29,47 pour 100.
1gr,043 ont laissé 0,307 de chaux, ou 29,43 pour 100.
1gr,027 ont laissé 0,303 de chaux, ou 29,50 pour 100.

L'aconitate calcique est donc composé de:

1 équivalent de chaux......	28,0	29,474
1 équivalent d'acide........	49,0	51,579
2 équivalents d'eau........	18,0	18,947
	95,0	100,000

Aconitate manganeux.

Ce sel s'obtient directement avec l'acide aconitique et le carbonate manganeux par une ébullition prolongée; la dissolution évaporée cristallise d'abord difficilement. On le purifie par de nouvelles cristallisations, et l'on obtient alors, par le refroidissement, de petits cristaux rosés, octaédriques, transparents, inaltérables à l'air et peu solubles dans l'eau froide.

Si l'on dissout ces cristaux purs à la température de l'ébullition, la solution se trouble, à moins qu'on n'ait

d'abord ajouté un peu d'acide. Dissous dans de l'eau tiède ou froide, il n'y a pas de trouble de produit.

Exposé à la chaleur, ce sel a perdu, dans deux expériences, un peu plus de 29 pour 100 d'eau :

1gr,346 brûlés et calcinés ont laissé 0,428 d'oxyde rouge, représentant 0,39848 d'oxyde manganeux, ou 29,60 pour 100.

1gr,083 du même sel ont laissé 0,343 d'oxyde rouge, ou 0,31934 d'oxydule, ce qui fait 29,48 pour 100.

Sa composition est donc :

1 équivalent d'oxyde manganeux..	36,0	29,75
1 équivalent d'acide.............	49,0	40,50
4 équivalents d'eau.............	36,0	29,75
	121,0	100,00

Ayant trouvé, aux aconitates argentique et plombique, la même composition que celle indiquée par M. Buchner dans son Mémoire, il devient inutile que je rapporte le résultat de mes expériences sur ces deux sels. Voici la formule symbolique des aconitates dont je viens de donner l'analyse :

Aconitate calcique......	$CaO, C^4HO^3, 2HO$
Aconitate manganeux...	$MaO, C^4HO^3, 4HO$
Biaconitate potassique..	$KO, 2C^4HO^3, 2HO$
Triaconitate potassique .	$KO, 3C^4HO^3, 2HO$
Biaconitate sodique	$NaO, 2C^4HO^3, 5HO$
Biaconitate ammonique.	$AzH^3, 2C^4HO^3, 2HO$
Triaconitate ammonique.	$AzH^3, 3C^4HO^3, 3HO$

SUR LA SÉPARATION DES ALCALIS DE LA MAGNÉSIE ET SUR L'ANALYSE DES MINÉRAUX ALCALIFÈRES ;

PAR M. EBELMEN.

La séparation de la magnésie des alcalis est une des opérations les plus délicates de l'analyse chimique. On a ordi-

nairement à l'effectuer à la fin des analyses; et, quand il s'agit de silicates inattaquables par tous les acides autres que l'acide fluorhydrique, c'est presque toujours à l'état de sulfates que se présentent les trois bases qu'il s'agit de séparer. On cherche d'habitude à séparer la magnésie et à transformer la potasse et la soude en chlorures, afin de pouvoir doser la potasse à l'état de chlorure platinicopotassique.

Le moyen le plus généralement employé pour arriver à la séparation est celui qui a été indiqué par Berzelius. On traite les sulfates dissous dans l'eau par un excès d'acétate de baryte, pour transformer les trois bases en acétates. On filtre, on évapore à siccité la liqueur filtrée, et l'on calcine le résidu jusqu'au rouge, afin de transformer les acétates en carbonates. En reprenant par l'eau bouillante, on ne dissout que les carbonates de potasse et de soude, et on laisse la magnésie et le carbonate de baryte que l'on sépare en reprenant par l'acide chlorhydrique qui les dissout tous deux, précipitant la baryte par l'acide sulfurique, puis évaporant à sec la liqueur filtrée, afin de doser la magnésie à l'état de sulfate. Quant aux carbonates alcalins, il est facile de les transformer en chlorures pour pouvoir séparer la potasse au moyen du chlorure de platine.

J'ai employé ce procédé dans l'analyse d'un assez grand nombre de roches alcalifères. Il est fort long : de plus, le sulfate de baryte, qui provient de la précipitation par l'acétate, ne filtre qu'avec une lenteur extrême, et la liqueur passe constamment trouble, même lorsqu'on la chauffe, ou qu'on y ajoute de l'acide acétique. Il en résulte qu'en calcinant le produit de l'évaporation à siccité et en reprenant ensuite la matière par l'eau, les carbonates alcalins que l'on obtient renferment une proportion notable de sulfates, circonstance qui nuit à l'exactitude des dosages et à la séparation de la potasse par le chlorure de platine.

J'ai cherché d'abord à simplifier l'opération et à la rendre plus exacte en mettant dans la solution des sulfates de ma-

gnésie, de potasse et de soude, du carbonate de baryte en poudre préparé artificiellement. J'ai reconnu que le carbonate de baryte précipitait complétement la magnésie dans une liqueur chaude, mais qu'il ne transformait pas complétement les sulfates alcalins en carbonates. Il reste toujours dans la liqueur, quels que soient l'excès du carbonate de baryte, l'état de dilution ou la température du liquide, une proportion notable d'acide sulfurique. Ce fait s'explique, du reste, assez aisément. On sait, en effet, que les carbonates alcalins en dissolution ont la propriété de décomposer les sulfates insolubles, tels que ceux de baryte ou de strontiane, d'une manière plus ou moins complète, suivant les proportions relatives du carbonate et du sulfate en présence. On conçoit donc que la présence d'une certaine quantité de carbonate alcalin formée par la réaction du carbonate de baryte sur le sulfate soluble aura pour résultat d'empêcher la décomposition totale du sulfate alcalin.

Mais si l'on fait agir simultanément sur la solution des sulfates, du carbonate de baryte et un courant d'acide carbonique, il arrive bientôt un moment où la liqueur contient de la baryte dissoute à l'état de bicarbonate et ne retient plus du tout d'acide sulfurique. Les alcalis sont alors complétement changés en bicarbonates, et se trouvent dans la liqueur avec une petite quantité de bicarbonates de magnésie et de baryte. On les sépare aisément en filtrant la liqueur, l'évaporant à siccité à une assez forte chaleur pour ramener tout à l'état de carbonate neutre, puis reprenant par une très-petite quantité d'eau bouillante qui ne dissout plus alors que les carbonates alcalins, sans magnésie ni baryte.

Il est facile, du reste, de s'assurer que l'on a fait passer assez d'acide carbonique dans la liqueur alcaline. On en jette quelques gouttes sur un très-petit filtre, et l'on essaye la liqueur filtrée en y ajoutant une goutte d'acide sulfurique extrêmement faible. Quand elle se trouble, on peut

être assuré que la liqueur ne renferme plus de sulfate. On réunit à la liqueur principale les quelques gouttes qu'on en avait extrait, et l'on filtre le tout : la filtration se fait avec une très-grande rapidité.

L'emploi du carbonate de baryte présente sur l'acétate cet autre avantage, que le produit de l'évaporation à siccité étant très-peu volumineux, il suffit d'une très-petite quantité d'eau pour dissoudre complétement les carbonates alcalins sans enlever ni baryte ni magnésie en proportions notables. Il en est autrement quand on emploie l'acétate. Le produit de la calcination renferme ordinairement beaucoup de carbonate de baryte : il faut une assez grande quantité d'eau pour le laver complétement, et cette circonstance permet à une petite quantité de magnésie de se dissoudre

Voici les expériences que j'ai faites pour contrôler l'exactitude du procédé que je viens de décrire.

I. J'ai dissous dans l'eau :

Sulfate de potasse cristallisé et chauffé au rouge...	gr 0,547
Sulfate de magnésie cristallisé................	1,930

J'ai ajouté environ 200 centimètres cubes d'eau et 10 grammes de carbonate de baryte obtenu en précipitant le chlorure de barium par le carbonate d'ammoniaque, lavant avec soin et desséchant le précipité à une douce chaleur. La liqueur a été portée à l'ébullition, puis on l'a laissée refroidir, tout en y faisant passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce qu'elle se troublât par une goutte d'acide sulfurique très-faible. On a filtré, évaporé à sec et chauffé le résidu au rouge sombre, puis repris par une petite quantité d'eau bouillante et filtré. Le carbonate alcalin a été saturé par l'acide chlorhydrique. On a obtenu :

Chlorure de potassium sec............	gr 0,4640
D'après la théorie, on aurait dû obtenir...	0,4677

(S = 200, K = 487.5, Cl = 443.5).

La perte était donc de $0^{gr},0037$, ou de 0,8 pour 100 seulement.

Le chlorure obtenu s'est redissous complétement dans l'eau, sauf quelques flocons impondérables. La liqueur ne précipitait ni par l'acide sulfurique, ni par le chlorure de barium, ni par le phosphate d'ammoniaque et l'ammoniaque.

II. J'ai mêlé comme dans l'expérience précédente :

Sulfate de soude provenant de $0^{gr},515$ de chlorure de sodium sec,

Sulfate de magnésie cristallisé...	$1^{gr},260$
Carbonate de baryte sec........	10,000

J'ai obtenu :

Chlorure de sodium sec.......	$0^{gr},508$
Perte....................	0,007 ou 1,4 p. 100.

Le chlorure de sodium était absolument pur ; il ne renfermait ni acide sulfurique, ni magnésie, ni baryte.

Ces deux expériences démontrent toute l'exactitude du procédé décrit, puisqu'on a obtenu les alcalis à l'état de chlorures très-purs et avec une perte tout à fait négligeable.

J'ai essayé d'employer le même procédé pour arriver à une détermination exacte et rapide des alcalis contenus dans les minéraux inattaquables par les acides de force moyenne.

Quand on a à analyser un silicate inattaquable par l'acide chlorhydrique, on partage ordinairement l'analyse en deux opérations distinctes : dans la première, on attaque le minéral par les alcalis au creuset d'argent, ou par les carbonates alcalins au creuset de platine ; on reprend la masse fondue par l'acide chlorhydrique, et l'on sépare successivement la silice et les bases autres que les alcalis, telles que l'alumine, les oxydes de fer et de manganèse, la chaux et la magnésie. Pour doser les alcalis, on fait une attaque spéciale du minéral, soit au moyen du carbo-

nate de baryte par voie sèche, soit au moyen de l'acide fluorhydrique. Dans l'un ou dans l'autre cas, on obtient les bases à l'état de sulfates parce qu'il faut, dans le premier, se débarrasser de la baryte par l'acide sulfurique, et, dans le second, chasser l'acide fluorhydrique aussi par l'acide sulfurique. On précipite alors successivement par l'ammoniaque, le sulfhydrate et l'oxalate d'ammoniaque, puis on évapore à sec et l'on calcine fortement le résidu pour se débarrasser des sels ammoniacaux. On obtient finalement un mélange de sulfates alcalins et magnésiques qu'on pourrait séparer comme nous l'avons vu tout à l'heure : mais il est à remarquer que la décomposition du sulfate d'ammoniaque par la chaleur est très-pénible, et qu'il est difficile d'éviter les projections et les pertes qui en résultent.

J'ai pensé d'abord qu'on pourrait simplifier beaucoup la détermination des alcalis en opérant de la manière suivante : On traite le silicate par l'acide fluorhydrique, puis par l'acide sulfurique, comme à l'ordinaire. La solution des sulfates est traitée directement par le carbonate de baryte et l'acide carbonique. On filtre quand l'acide sulfurique est complétement précipité, et l'on évapore à sec la solution des bicarbonates alcalins en opérant comme je l'indiquais tout à l'heure. Ce procédé serait des plus expéditifs et permettrait d'obtenir très-rapidement le dosage des alcalis que renferme le silicate. J'ai fait quelques expériences pour en vérifier l'exactitude.

III. J'ai pesé :

	gr
Alumine pure qui a été transformée en sulfate...	0,580
Sulfate de potasse sec.................... ...	0,614
Sulfate de magnésie cristallisé................	0,580

On a employé 10 grammes de carbonate de baryte, j'ai obtenu :

	gr
Chlorure de potassium.......	0,4790
La théorie indique......... .	0,5249

La perte en alcali a donc été de $0^{gr},0459$, ou de 8,7 pour 100. Le chlorure de potassium obtenu était complétement pur.

IV.	Alumine (changée en sulfate)......	$0^{gr},420$
	Sulfate de soude sec....	0,414
	Sulfate de magnésie cristallisé......	1,000
	Sulfate de baryte employé........	10,000

On a obtenu :

Chlorure de sodium.........	$0^{gr},332$
Le calcul donne...........	0,341

La perte a donc été de $0^{gr},009$, ou 2,5 pour 100.

V.	Alumine (changée en sulfate).......	$0^{gr},50$
	Sulfate de potasse sec.............	0,525
	Carbonate de baryte.........	10,000

On a obtenu :

Chlorure de potassium........	$0^{gr},391$
Le calcul donne..............	0,449
Perte.........	0,058 ou 12,9 p. 100.

VI.	Alumine.................	$0^{gr},50$
	Sulfate de potasse...	0,528
	Sulfate de magnésie cristallisé.	2,00
	Carbonate de baryte........	12,000

On a obtenu :

Chlorure de potassium pur...	$0^{gr},422$
Le calcul donne............	0,451
Perte....................	0,029 ou 6,4 p. 100.

On voit, par ces expériences, que l'on n'obtient pas tout l'alcali quand on précipite l'alumine par le carbonate de baryte : une portion notable est retenue par le précipité; la perte s'est élevée, dans une des expériences, à plus du dixième de la quantité contenue. On peut remarquer que la soude a été obtenue à peu près en totalité. La présence

d'une proportion un peu considérable de magnésie paraît avoir aussi pour résultat de faciliter la séparation de la potasse d'avec l'alumine; mais cependant la réaction n'est jamais complète.

On obtient des résultats bien plus satisfaisants quand on fait agir successivement l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque et le carbonate de baryte. On commence par précipiter la liqueur qui contient toutes les bases à l'état de sulfates par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque. L'alumine se précipite avec le peroxyde de fer et une portion du manganèse et de la magnésie. On filtre et l'on fait bouillir la liqueur avec du carbonate de baryte en excès qui décompose complétement le sulfate d'ammoniaque. Quand l'addition d'une nouvelle quantité de carbonate de baryte en poudre ne produit plus de dégagement de carbonate d'ammoniaque, on traite la liqueur par l'acide carbonique, en opérant comme je l'ai indiqué précédemment. On évite ainsi de décomposer le sulfate d'ammoniaque par la calcination. Le dosage des alcalis en est rendu plus simple et plus exact.

Voici les données de deux expériences faites pour vérifier cette méthode :

VII.	Alumine	0,50 gr	0,50 gr
	Sulfate de potasse sec	0,50	0,50
	Sulfate de magnésie cristallisé	0,00	1,50

L'alumine a été traitée par l'acide sulfurique concentré, et le sulfate a été évaporé à siccité, puis on a repris par l'eau bouillante; on y a ajouté les autres sulfates, et l'on a précipité la liqueur par un excès de carbonate d'ammoniaque. Le précipité gélatineux a été filtré et lavé. La liqueur a été portée à l'ébullition pour chasser l'excès de carbonate d'ammoniaque, puis on a ajouté du carbonate de baryte en poudre tant que l'odeur ammoniacale s'est manifestée. On a traité ensuite la liqueur refroidie par l'acide carbonique, et l'on a obtenu :

La perte était donc de $0^{gr},0037$, ou de 0,8 pour 100 ...
ment.

Le chlorure obtenu s'est redissous compl... 0,4275
l'eau, sauf quelques flocons impondérabl... 0,0055
précipitait ni par l'acide sulfurique, ... 1,3
barium, ni par le phosphate d' ... résultats de l'expé-
niaque. ... venir sont peu considé-

II. J'ai mêlé comme da... qui se présentent dans les
Sulfate de soude proven... pensé qu'on peut employer
sec, ... l'analyse des silicates et des
S... il est de nature à apporter de l'exac-
... tout à la fois dans la détermination
J'ai ... ferment. Je viens de l'employer dans
... roches servant à la fabrication de la
... Chine, et les résultats qu'il m'a fournis m'ont
... plus satisfaisants.

fe...

p...

... DIVERS PROCÉDÉS CONNUS POUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE IODIQUE;

PAR M. V.-A. JACQUELAIN,
Préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures de Paris.

M. Millon a publié, en 1844, un Mémoire sur la préparation de l'acide iodique libre et de ses combinaisons. Ce travail imprimé dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX, p. 400, n'a été sanctionné depuis par aucune expérience contradictoire livrée à la publicité. On pourrait donc se croire suffisamment fondé à supposer que la préparation de l'acide iodique, par le procédé de M. Millon, est un fait incontestable et accepté de tous les chimistes de laboratoire qui se sont donné la satisfaction de répéter cette expérience, ne fût-ce que dans le cours d'une leçon.

...t se défendre d'une semblable opinion, quand
... avec les allégations de M. Millon, qui dans
...nous annonce, en effet, qu'après une com-
...euse des résultats obtenus par ses devan-
...été au procédé de l'action de l'iode et
...ide azotique, sur le chlorate de potasse,
...urer de l'acide iodique facilement et en grande

...point important du Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences sera l'étude expérimentale et raisonnée des procédés connus les plus remarquables, afin d'arriver à se procurer promptement l'acide iodique dans un grand état de pureté.

Les procédés publiés jusqu'ici peuvent se réduire aux quatre suivants :

Le premier comprend l'action du chlore sur l'iode en présence de l'eau.

Le deuxième comprend l'action de l'acide chlorique ou plutôt du chlorate de potasse sur l'iode par voie humide.

Le troisième est fondé sur l'action réciproque de l'acide hypochlorique et de l'iode secs.

Dans le quatrième vient se ranger l'action de l'acide azotique, à diverses densités, sur l'iode pulvérulent.

Les deux premiers conduisent à l'acide iodique par des manipulations trop minutieuses pour que l'industrie les adopte sans modifications.

Le troisième est exact, long et dispendieux.

Le quatrième, sur lequel j'insisterai davantage, est celui de l'acide azotique pur et fumant. Il est expéditif, peu coûteux et d'une facile exécution en grand.

Action du chlore sur l'iode en présence de l'eau.

Lorsqu'on dirige un courant de chlore sur l'iode en suspension dans l'eau à 40 degrés (20 grammes d'iode et 700 grammes d'eau), l'iode disparaît promptement, forme

du sous-chlorure d'iode en dissolution d'un jaune-orangé dont la teinte s'affaibit ensuite peu à peu, à mesure que le sous-chlorure se change en perchlorure incolore et soluble. Il faut arrêter le courant de gaz quand le chlore domine dans la liqueur, si l'on veut être certain d'avoir converti l'iode en perchlorure d'iode. Pour chasser l'excès de chlore, il est indispensable de faire passer un courant d'acide carbonique dans la liqueur ou bien de l'exposer à la radiation solaire.

Si l'on faisait bouillir la liqueur concentrée, du chlorure d'iode se décomposerait en chlore qui se dégage et en sous-chlorure d'iode; d'où il s'ensuivrait le retour du liquide à la teinte jaune-orangé.

Un signe caractéristique vous avertit d'ailleurs de l'existence du sous-chlorure d'iode en petite quantité dans une solution incolore de perchlorure d'iode. Dès le commencement de la saturation par la baryte, la solution incolore devient jaune-orangé pâle, et se maintient telle jusqu'au moment où l'on fait prédominer la baryte.

Voici, du reste, la composition de l'iodate de baryte pur et sec provenant d'une solution aqueuse de perchlorure d'iode bien conduite et saturée ensuite par l'eau de baryte.

Par des motifs que je ferai connaître bientôt dans un Mémoire sur les équivalents, j'adopte pour le barium et l'iode les équivalents 956,6 et 1570, au lieu de 858 et 1579, nombres anciens, au lieu de 1586, nombre adopté pour l'iode par MM. Pelouze et Frémy dans leur *Traité de Chimie* de 1848.

$0^{gr},656$ d'iodate de baryte sec et pur m'ont donné 0,316 de sulfate de baryte, ce qui équivaut à 0,2075 de baryte.

Or

$$\underbrace{3026{,}6}_{IO^5,\,BaO} : \underbrace{956{,}6}_{BaO} :: 0{,}656 : x = 0{,}2073 \text{ de baryte.}$$

La composition de l'iodate étant reconnue, les ouvrages

de chimie et tous les praticiens vous diront : mettez l'iodate de baryte en suspension dans l'eau, décomposez-le par l'acide sulfurique pur affaibli, avec la précaution de vous arrêter aussitôt que la liqueur surnageant le sulfate de baryte ne précipite ni par l'azotate de baryte, ni par l'acide sulfurique; enfin évaporez au bain-marie ou dans le vide la dissolution limpide.

L'expérience m'a démontré qu'au lieu d'acide iodique pur, on obtient de l'iodate acide de baryte. Pour réussir dans cette opération, il faut de toute nécessité se conformer à l'instruction que je vais donner plus bas, en discutant le procédé de M. Millon.

Quant au dosage de l'iode, on y parvient avec une grande exactitude, comme je l'ai toujours fait dans toutes les analyses d'acide iodique ou d'iodate de baryte.

L'expérience est des plus simples; elle consiste à dissoudre l'acide iodique ou l'iodate de baryte dans l'eau acidulée par l'acide azotique, à convertir l'acide iodique en acide iodhydrique par l'acide sulfureux, puis à faire usage d'azotate d'argent en dissolution titrée.

Au point de vue de l'analyse, faisons remarquer en passant que l'on ne peut doser la baryte de l'iodate, par simple calcination, attendu que le résidu de cette décomposition est un mélange d'iodure de barium et de baryte. Enfin, il n'est pas indifférent non plus de signaler, en passant, que dans l'analyse de l'iodate de baryte par l'acide sulfureux et l'azotate d'argent titré, on ne voit pas apparaître de sulfate de baryte.

Action du chlorate de potasse sur l'iode en présence de l'eau.

En se conformant aux instructions données par M. Millon pour obtenir de l'acide iodique hydraté, il faut « introduire dans un ballon convenable, acide azotique » 1 partie, chlorate de potasse 75, iode 80, eau 400,

» porter à l'ébullition, puis retirer du feu dès que le chlore
» commence à se dégager en abondance. Quand l'iode a
» disparu, on verse dans la liqueur une solution de
» 90 grammes d'azotate de baryte ou de son équivalent en
» chlorure. On laisse ensuite déposer l'iodate de baryte
» que l'on doit laver trois fois au plus par décantation. »

Par des raisons connues de M. Millon, mais qu'il n'a pas fait connaître, « il ne faut pas pousser au delà les la-
» vages. Enfin l'iodate étant mélangé à 40 grammes d'acide
» sulfurique additionné de 150 grammes d'eau, on porte
» le tout à l'ébullition durant une demi-heure, on filtre,
» et, après une concentration convenable, l'acide iodique
» cristallise pendant le refroidissement de la dissolution.

» Ces cristaux sont encore souillés d'acide sulfurique;
» pour les purifier, on fait bouillir leur dissolution avec
» un peu d'iodate de baryte tenu en réserve, on concentre
» à siccité, on chauffe modérément ce résidu, sans le dé-
» composer, on le redissout et l'on concentre de nouveau. »

Tel est le procédé qui permet, d'après M. Millon, de préparer en un jour un ou plusieurs kilogrammes d'acide iodique.

Pour mon propre compte, je pense que M. Millon n'a jamais eu l'occasion de faire ce produit sur une aussi grande proportion; car il se fût aperçu de l'insuffisance du temps prescrit pour en obtenir plusieurs kilogrammes.

Quoi qu'il en soit, deux objections plus sérieuses s'élèvent à l'occasion du procédé de M. Millon.

La première, c'est que l'infiniment petite quantité d'acide azotique, dont le rôle a pu paraître indispensable à M. Millon, n'est point du tout nécessaire. Je répondrai à la théorie de M. Millon par le fait suivant :

L'expérience marche aussi bien, aussi promptement sans le concours de l'acide azotique; elle conduit aux mêmes produits, l'iodate de baryte et l'acide iodique, et, de plus, elle les fournit en même quantité.

Ainsi, deux expériences comparatives ont été faites par le procédé de M. Millon; l'une différait de l'autre uniquement par l'absence de l'acide azotique. Elles ont commencé en même temps, et la réaction s'est accomplie aussi promptement dans l'une que dans l'autre. L'opération sans acide azotique m'a donné $68^{gr},09$ d'iodate de baryte anhydre et pur; celle avec acide azotique en a produit 68 grammes. Enfin,

$0^{gr},725$ d'iodate (sans acide azotique) donnent $0^{gr},347$ de sulfate de baryte.

Le calcul donne :

$$\underbrace{3026,6}_{IO^5\,BaO} : \underbrace{1456,6}_{SO^3\,BaO} :: 0^{gr},725 : x = 0^{gr},3489 \text{ de sulfate de baryte.}$$

$0^{gr},446$ d'iodate (avec acide azotique) donnent $0^{gr},215$ de sulfate de baryte.

Le calcul donne :

$$3026,6 : 1456,6 :: 0^{gr},446 : x = 0^{gr},2143 \text{ de sulfate de baryte.}$$

La seconde objection est que la décomposition de l'iodate de baryte par l'acide sulfurique présente des difficultés qui exposent l'opérateur à des pertes d'iodate de baryte.

D'abord, je crois inutile d'employer un grand excès d'acide sulfurique pour décomposer l'iodate de baryte. En effet, après avoir exécuté l'analyse préliminaire des iodates cités plus haut, j'ai pesé 65,66 d'iodate de baryte (procédé d'acide azotique) et 13,25 d'acide sulfurique SO^3HO pur, quantité rigoureusement nécessaire pour éliminer l'acide iodique, puisque

$$\overbrace{3026,6}^{IO^5\,BaO} : \overbrace{612,15}^{SO^3,HO} :: 65^{gr},66 : x = 13^{gr},25, SO^3HO.$$

Or, en faisant bouillir pendant une heure les 65,66 d'iodate de baryte avec 13,25 d'acide sulfurique étendu d'eau, j'ai toujours constaté, d'une part un grand excès d'acide sulfurique dans la liqueur surnageante, et d'autre part beaucoup d'iodate de baryte dans le précipité de sulfate de

baryte. J'ai prolongé l'ébullition une heure en plus du temps prescrit par M. Millon, qui maintient l'ébullition pendant une demi-heure seulement, et j'ai toujours obtenu les mêmes résultats.

Cette irrégularité de décomposition, très-fâcheuse dans les opérations industrielles, provient de ce que le sulfate de baryte formé à la surface de chaque parcelle d'iodate préserve leur centre de l'action définitive de l'acide sulfurique. C'est une difficulté du même ordre que celle présentée par l'acide sulfurique agissant sur de la craie, pour en dégager l'acide carbonique.

Indépendamment de ce premier embarras, si l'on concentre la solution d'acide iodique et sulfurique filtrée pour faire cristalliser le premier, et si l'on ajoute à la dissolution de ces cristaux, de l'iodate de baryte afin d'enlever tout l'acide sulfurique, on trouve l'acide iodique souillé par la dissolution de l'iodate et du sulfate de baryte.

Afin de m'assurer si de grandes quantités d'acide sulfurique seraient dissimulées par l'acide iodique, j'ai fait bouillir, pendant une demi-heure, de l'acide sulfurique affaibli et de l'iodate de baryte en proportions telles, que le premier pouvait décomposer le double du sel barytique. Essayant ensuite par l'azotate de baryte, beaucoup d'iodate s'est déposé; mais l'addition d'une quantité suffisante d'acide azotique a fait disparaître sans retour le dépôt, et la dissolution est demeurée limpide. Ainsi, en présence de l'acide iodique ou de l'iodate acide de baryte, l'acide sulfurique, en certaine proportion, n'est plus décelé par l'azotate de baryte, et réciproquement, la baryte échappe à l'action si connue de l'acide sulfurique.

Néanmoins, je suis parvenu à rendre le procédé de M. Millon exécutable en grand, à la condition de délayer l'iodate de baryte dans quinze fois son poids d'eau, et d'y ajouter le dixième de son poids d'acide azotique, avant de faire agir l'acide sulfurique en quantité proportionnelle. Il

faut ensuite verser celui-ci, par petite quantité à la fois, dans la liqueur portée à 90 degrés centigrades; à l'aide de cette précaution, l'acide azotique commence par dissoudre de l'iodate de baryte, et c'est alors que l'action de l'acide sulfurique devient efficace et complète, car du sulfate de baryte se dépose à mesure que de nouvelles portions d'iodate entrent en dissolution, pour être de nouveau décomposées. La quantité d'eau employée est un obstacle à la dissolution du sulfate de baryte par l'acide iodique.

Action de l'acide hypochlorique sur l'iode sec.

En répétant cette expérience de Davy, je me suis assuré qu'il se produisait, en effet, de l'acide iodique sec et du perchlorure d'iode, dont on débarrasse le premier en pulvérisant le mélange et le chauffant longtemps au bain-marie.

L'acide iodique préparé de cette manière est blanc, pulvérulent, très-pur, et ne laisse aucun résidu après sa décomposition par la chaleur. Il ne renferme aucune trace de chlore ni de composé chloré.

On ne peut faire au procédé Davy qu'un seul reproche, celui de transformer en acide iodique une portion de l'iode employé, tandis que l'autre se change en perchlorure d'iode. Enfin, si l'on veut tenir compte de la nécessité où l'on se trouve de diviser constamment la matière qui s'agglomère par l'interposition du perchlorure d'iode et du danger qu'il y aurait à préparer de grandes quantités d'acide hyperchlorique, on conviendra, sans peine, que ce procédé réclame des perfectionnements avant de passer du laboratoire dans le domaine de l'industrie.

L'appareil dont j'ai fait usage, et qui m'a permis de préparer, sans danger comme sans surveillance, 30 à 40 litres d'acide hypochlorique, se compose d'un ballon à col étroit et long, contenant 80 grammes de chlorate de potasse pur, plus un mélange, à volume égal, d'acide sulfurique pur

et d'eau, qui s'élève jusqu'à la demi-hauteur du col. Ce ballon plonge dans un bain d'eau maintenue à 70 degrés, et communique avec un premier tube à chlorure de calcium, suivi d'un autre contenant de l'iode sec et pulvérisé placé entre deux tampons d'amiante.

Action de l'acide azotique à 1,5 de densité sur l'iode.

L'action oxydante de l'acide azotique sur l'iode fut observée d'abord par O'Connel, qui employait à cet effet 1 partie d'iode et 15 parties d'acide azotique fumant. Le tout était placé dans une retorte, et maintenu à l'ébullition jusqu'à la disparition de l'iode. Alors on évaporait à siccité, puis on reprenait par l'eau, pour obtenir l'acide iodique hydraté cristallisé, par une nouvelle concentration.

M. Liebig, ayant répété cette expérience, a pu se convaincre que ce procédé entraînait à des pertes d'iode assez grandes.

M. Sérullas vint ensuite annoncer la conversion de l'iode en acide iodique par l'acide hypoazotique, et plus tard, M. Boutin, ancien préparateur de M. Gay-Lussac, conseilla, dans le même but, l'emploi d'un mélange de 1 $\frac{1}{2}$ partie d'acide hypoazotique, de 8 parties d'acide azotique pour 1 d'iode. On maintenait le tout à une douce température, dans un ballon à long col, jusqu'à la disparition de l'iode. On chassait ensuite, par la distillation, les deux tiers de l'acide, on redissolvait les cristaux dans l'eau, d'où on les précipitait de nouveau par l'acide azotique pur (trois fois le volume de la dissolution). Par ce procédé, l'attaque de l'iode m'a paru très-lente et peu productive en acide iodique.

Quant aux acides azotiques plus hydratés, leur action est très-bornée; encore s'affaiblit-elle rapidement à mesure que la proportion d'eau s'élève.

D'après un certain nombre d'expériences qui me sont propres, les doses les plus convenables à la préparation de l'acide iodique sont 5 grammes d'iode sec et divisé, plus

200 grammes d'acide azotique à 1,5. Ces matières sont introduites dans un ballon à long col et maintenues pendant une heure à 60 degrés centigrades ; au bout de ce temps, on trouve au fond du vase beaucoup d'acide iodique surnagé par deux couches de liquide : la supérieure est un mélange d'acides azotique et hypoazotique ; l'inférieure, très-dense, d'un rouge brun, est une dissolution d'iode dans l'acide azotique, peut-être en proportion définie.

En effet, l'eau en précipite de l'iode en abondance. On met de côté l'acide iodique, et l'on concentre par distillation dans une cornue jusqu'à réduction au $\frac{1}{6}$ du volume des deux couches d'acides réunis ; alors on transvase dans une capsule de porcelaine, on y ajoute l'acide cristallisé mis en réserve, et l'on évapore à siccité, sans ébullition, par un feu très-doux, en s'abritant des poussières organiques. A la fin de l'évaporation, le fond de la capsule se trouve tapissé d'un dépôt considérable de cristaux blancs, nacrés comme de l'acétate de mercure.

Comme on le verra bientôt, c'est de l'acide iodique cristallisé anhydre.

Dans l'intention de vérifier si cet acide retenait de l'acide azotique, j'en ai fait tomber dans une grande quantité d'acide sulfurique concentré, additionné de plusieurs gouttes d'une solution concentrée de protosulfate de fer. J'observai alors que l'acide iodique donnait les mêmes indices de coloration que l'acide azotique, c'est-à-dire une teinte d'un violet pourpré très-beau.

Ce phénomène de coloration vient de la réduction de l'acide iodique, et, par suite, de la solubilité de l'iode dans l'acide sulfurique. On peut s'en convaincre en répétant la réaction avec de l'acide iodique obtenu par le procédé Davy.

Voici maintenant les résultats numériques d'une analyse qui établissent sans équivoque la composition de l'acide iodique obtenu par l'acide azotique à 1,5 de densité.

Acide iodique employé........	0,368
Argent précipité.............	0,240
D'où iode...	0,279
Et oxygène.................	0,089
	0,368

En effet :

$$\overset{Ag}{1351} : \overset{I}{1570} :: 0,240 : x = 0,279.$$

Enfin :

$$\underset{I}{0,279} : \underset{Ox}{0,089} :: 1570 : x = 500,7.$$

Je termine ici ce qui est relatif à la préparation de l'acide iodique anhydre par un procédé qui permet de l'obtenir très-pur, en grande proportion et d'une manière expéditive, et je réserve pour une autre publication l'étude de ses réactions sur d'autres corps.

Résumé.

1°. L'action du chlore sur l'iode et celle du chlorate de potasse exigent des manipulations trop précises et trop minutieuses pour que l'industrie s'empare de ces procédés;

2°. Celui du gaz hypochlorique et de l'iode secs est trop long et fort dispendieux;

3°. L'emploi de l'acide azotique à 1,5 et de l'iode fournissent promptement et sans trop de frais ni trop de manipulations beaucoup d'acide iodique très-pur, anhydre et cristallisé, avec lequel on peut se procurer tous les hydrates de M. Millon;

4°. Le rôle attribué aux petites quantités d'acide azotique sur le chlorate de potasse est invraisemblable en ce qui concerne la production de l'acide iodique;

5°. Dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'iodate de baryte en dissolution, il n'apparaît pas de sulfate de baryte;

6°. En présence de certaines proportions d'iodate acide de baryte et d'acide sulfurique, ce dernier peut échapper à l'action caractéristique de la baryte;

7°. L'acide iodique colore le protosulfate de fer dans l'acide sulfurique pur et concentré, à la manière de l'acide azotique et des azotates;

8°. L'équivalent de l'iode est 1570 au lieu de 1579 et 1586, nombres anciens.

OBSERVATIONS DIVERSES SUR LES HYDRATES D'ACIDE SULFURIQUE;

Par M. V.-A. JACQUELAIN,
Préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.

Tous les chimistes sont dans l'obligation de manier l'acide sulfurique à différents états d'hydratation, et de l'étudier sous le point de vue de quelques réactions nouvelles; tous ont occasion d'apprécier l'influence du froid sur cet acide. Cependant, soit indifférence, soit confiance absolue dans les observations des hommes dont le véritable mérite finit par prendre à nos yeux le caractère de l'infaillibilité, il règne une grande confusion relativement au point de congélation des acides à 1 et 2 équivalents d'eau.

On lit dans Thomson (tome II, page 121, édition 1810): Morveau fit congeler l'acide sulfurique concentré, l'huile de vitriol, et dès que la cristallisation eut commencé, elle se continua par un froid moins intense : cet acide se fondit lentement à — 2°,5 centigrades.

Chaptal en obtint une fois à + 9 degrés; ces cristaux lui ont paru des prismes hexaèdres terminés par des pyramides à six faces.

Keir annonce que l'acide sulfurique, à une densité de 1,78, se congèle à + 7 degrés.

Thomson trouve que l'acide sulfurique le plus concentré possible ne se congèle qu'à — 38 degrés (tome I, page 103).

M. Dumas rapporte, dans son édition de 1828 (tome I, page 178), que l'acide sulfurique ordinaire se solidifie à — 10 ou — 12 degrés, tandis que l'acide de Keir cristallise à + 4 ou + 5 degrés pour une densité de 1,78. Il ajoute : « D'après un grand nombre de chimistes, ce même acide » ne pèserait que 1,72 ; ainsi, quoiqu'il soit probable que » ce caractère indique un composé défini, il reste de l'in- » certitude sur sa composition. »

M. Thenard nous apprend (tome II, page 205, édit. de 1827), que l'acide sulfurique cristallise à un froid de — 10 ou — 12 degrés, et qu'il se congèle à 0 degré et même au-dessus, si on l'étend d'une petite quantité d'eau.

(Édition de 1834, page 319), il se congèle à 0 degré et au-dessus, si on l'étend d'une proportion d'eau.

M. Chevreul dit (tome I, page 28, édit. de 1830, sixième leçon) : L'acide sulfurique à 1,845 se congèle à — 20 degrés ; l'acide à deux proportions d'eau se congèle à quelques degrés au-dessous de 0 degré, et conserve l'état solide à la température de + 7 degrés.

Berzelius (tome II, page 13, édit. de 1826) avance que l'acide sulfurique ordinaire se congèle à — 34 degrés, et celui d'une densité 1,78 à + 4 degrés.

M. Mitscherlich fixe à — 34 degrés la température à laquelle l'acide ordinaire se solidifie, et à 0 degré le point de congélation de l'acide à deux proportions d'eau.

M. Graham (tome I, page 326) porte à — 34 degrés le point de congélation de l'acide sulfurique à une proportion d'eau.

Toutes ces indications se réduisent d'une part aux températures — 2,5, — 12, — 20, — 34, — 38 degrés pour le

point de congélation de l'acide sulfurique à une proportion d'eau, et de l'autre à 0, + 4, + 5, + 7, + 9 degrés pour la solidification de l'acide à deux proportions d'eau.

Tant de désaccord dans les résultats s'explique, en admettant que les observateurs n'ont pas fait usage d'acide à composition constante, et qu'enfin les conditions d'expérience ont été différentes pour chaque observation.

Voici maintenant comment j'ai procédé à la détermination de ces points de congélation : on a fait bouillir de l'acide sulfurique pur jusqu'à ce qu'il ait acquis une densité de 1,84, laquelle correspond, d'après l'analyse, à de l'acide monohydraté. Un poids connu de cet acide a été mélangé, en vase clos, à la quantité d'eau précise pour en faire de l'acide sulfurique à deux proportions d'eau.

Ensuite on a pris deux tubes bouchés de 1^c,5 de diamètre, on y a versé 40 centimètres cubes de chacun de ces acides; dans chaque vase on a placé un thermomètre à alcool essayé d'avance. Ces dispositions étant prises, on a plongé les deux tubes dans un mélange réfrigérant bien homogène, avec la précaution d'opérer, par une agitation rapide, le mélange des couches centrales d'acide sulfurique avec celles qui tendaient à s'épaissir contre les parois.

Enfin, dès que la solidification s'était manifestée sur un point, on retirait le tube en continuant d'agiter, et l'on a pu constater ainsi qu'au moment de la congélation des acides chaque thermomètre est remonté brusquement à un point fixe, auquel il s'est maintenu ensuite pendant toute la durée de leur liquéfaction. On opère encore avec succès dans de petites fioles à médecine, contenant seulement 1 centimètre de hauteur d'acide sulfurique. D'après les résultats constants de plusieurs expériences, on a trouvé que les degrés du thermomètre centigrade, qui correspondent à la solidification de chaque acide, sont en définitive 0 degré cen-

tigrade pour l'acide sulfurique à une proportion d'eau, et + 8 degrés centigrades pour l'acide sulfurique à deux proportions d'eau. Ainsi, entre les dix assertions relatées plus haut, il faut considérer l'observation de Morveau comme la plus approchée de la vérité pour l'acide à 1 équivalent d'eau, et celle de Keir comme la plus exacte pour l'acide à 2 équivalents d'eau.

En effet, — 2°,5 et + 7 degrés diffèrent très-peu de 0 et + 8 degrés. Je dois maintenant signaler une circonstance digne de remarque, lorsqu'il s'agit de fixer le point de congélation ou de solidification d'un liquide visqueux. Je suis même porté à croire que le fait dont je vais parler a été la cause de toutes les discordances que je viens de passer en revue. Pour fixer les points de congélation de l'acide sulfurique à une et deux proportions d'eau, j'ai cru devoir opérer d'abord à la pression ordinaire dans des tubes de 1^c,5 de diamètre, comme il vient d'être dit. D'autre part, j'ai répété l'expérience simultanément avec deux tubes ouverts, et avec deux tubes scellés à la lampe, sous une pression moindre que celle de l'atmosphère. Les quatre tubes plongeaient dans le même mélange frigorifique.

Comme dans la première expérience, je pris le soin d'agiter fréquemment le liquide avec une baguette en verre, afin de régulariser l'abaissement de température dans toute la masse, et j'observai alors que l'acide monohydraté cristallisait encore très-rigoureusement à 0 degré, et l'acide bihydraté à + 8 degrés centigrades. Il n'en a pas été ainsi des tubes scellés et de même diamètre que les précédents; ces derniers ont refusé de cristalliser par un froid de —40 degrés prolongé pendant un quart d'heure, et par un froid de — 35 degrés pendant une demi-heure.

Ainsi la précaution de sceller les tubes afin d'éviter l'hydratation des acides par leur surface, est devenue un obstacle pour la seconde expérience. Mais quelle que soit

la température du mélange, depuis — 35 jusqu'à o degré, si, pendant l'exposition des tubes fermés, on vient à casser leur pointe, à l'instant toute la masse des deux acides se solidifie.

Les acides à une et deux proportions d'eau peuvent donc, ainsi qu'une solution saturée à 100 degrés de sulfate de soude, demeurer liquides dans le vide vers une température de beaucoup inférieure à celle où ces dissolutions se prennent en masse sous la pression atmosphérique.

J'ai vainement essayé des mélanges d'eau et d'acide sulfurique monohydraté, faits avec beaucoup de soin, dans le rapport d'une proportion d'acide et d'une, deux, trois, quatre, cinq proportions d'eau; jamais je n'ai obtenu de cristallisation, soit dans les tubes scellés, par un froid de — 40 degrés, soit à la pression ordinaire, à — 20 degrés.

Cependant tous ces mélanges, au moment de leur préparation, dégageaient beaucoup de chaleur. Pour écarter toute cause d'erreur, l'acide était pesé d'abord dans un long tube, puis on ajoutait l'eau très-lentement en la faisant couler contre les parois; enfin on fermait à la lampe, et l'on opérait le mélange.

A différentes époques, il a circulé dans le commerce des acides sulfuriques cristallisant vers + 4 degrés en prismes obliques très-surbaissés, mais en revanche très-volumineux. C'est une fraude, car cet acide est à deux proportions d'eau, comme le démontre l'analyse suivante :

Acide employé........	2,411 gr pour 100		
Sulfate de baryte......	4,820		
Acide anhydre........	1,656	69,09	SO^3
Eau de combinaison...	0,755	30,41	HO
Sulfate de soude......	»	0,50	

Ce qui conduit au rapport, en nombre proportionnel, de 1 d'acide à 1,97 d'eau, c'est-à-dire SO^3HO, HO. Cette composition, du reste, avait déjà été confirmée par l'ana-

lyse particulière qu'en avaient faite de leur côté M. Pelouze et M. Peligot. Malgré cette analyse, ces cristaux si volumineux m'ayant paru d'abord différents de ceux qu'on obtient par une cristallisation rapide, il pouvait par cette raison venir à l'esprit que cet acide, au lieu de se produire par un mélange brusque d'acide et d'eau, avait pris naissance par une hydratation lente. Quelques expériences devenaient donc nécessaires.

Avant d'enfermer ces cristaux dans des flacons à l'émeri goudronnés, on a pris la précaution de renverser le vase dans lequel ils s'étaient formés, en les y laissant égoutter pendant huit jours en présence de l'acide qui les avait surnagés.

De cette façon, l'acide liquide a dû les préserver d'une hydratation nouvelle.

Ces cristaux étant recueillis et liquéfiés, on a soumis de nouveau l'acide à la congélation dans un tube, et la solidification du liquide s'est encore effectuée à + 8 degrés; sa densité à + 15 degrés centigrades a été trouvée 1,7846. Keir avait encore bien observé.

D'autre part, une quantité de ce même acide fut introduite, toujours à 15 degrés, dans une fiole à fond plat que l'on a placée sur un lit de glace pilée; au bout de quelques instants, des cristaux réguliers prenaient naissance, grossissaient rapidement, et se trouvaient soutenus à la surface du liquide par une espèce de trémie qui leur servait de base : c'étaient bien distinctement des prismes obliques très-courts. Par une cristallisation brusque dans un mélange réfrigérant, on peut également obtenir des cristaux de même forme, si l'on retire le vase du mélange dès qu'un point solide apparaît sur les parois; mais alors ces prismes obliques sont très-allongés, et l'on peut en suivre l'accroissement à vue d'œil.

Tous ces phénomènes s'étant fidèlement reproduits avec les acides à deux proportions d'eau préparés par hydratation

lente, soit à l'air libre, soit dans le vide, nous en concluons avec certitude que ces acides sont parfaitement identiques par leur composition et leurs propriétés physiques, et qu'ils ne diffèrent ni par isomérisme ni par dimorphisme. Pour satisfaire tous mes scrupules sur ce point, j'ai de nouveau reproduit ces combinaisons par hydratation *lente* et *brusque*, et j'ai comparé leur point de congélation ainsi que leur densité. Les premiers hydrates s'obtiennent dans le vide en y plaçant des vases tarés et contenant la quantité d'eau qui doit être absorbée par l'acide pesé d'avance dans un autre vase. Les seconds hydrates se préparent instantanément avec les mêmes proportions d'eau et d'acide mélangés dans des tubes scellés.

	POINTS DE CONGÉLATION des hydrates.	FORMULES DES HYDRATES.	DENSITÉS des mélanges faits brusquement.	DENSITÉS des mélanges faits dans le vide.
Température pendant les pesées + 15° C.	0° C.	SO^3, HO.	1,84	"
	+ 8° C.	SO^3, HO, HO.	1,7846	1,7858
	Liquides à − 40° C. dans le vide et à − 20° C. à la pression ordinaire.	SO^3, HO, 2(HO).	1,6662	1,6746
		SO^3, HO, 3(HO).	1,5681	1,5721
		SO^3, HO, 4(HO).	1,4904	Perdu.
		SO^3, HO, 5(HO).	1,4313	1,4538

Ainsi, malgré les opinions des chimistes qui soupçonnaient Keir d'inexactitude, on voit que la densité qu'il a donnée de l'acide à 2 équivalents d'eau était la vraie. On pourrait m'objecter que les nombres correspondants aux mélanges dans le vide sont un peu plus forts; mais si l'on observe qu'une certaine quantité d'eau se perd pendant la manœuvre du vide, et que de plus les acides à deux proportions d'eau et au delà émettent dans le vide de la vapeur aqueuse, on se rendra compte alors de la différence très-légère que présentent ces nombres.

En dirigeant jusqu'à saturation de la vapeur d'acide sul-

furique anhydre dans de l'acide sulfurique monohydraté très-pur, et prenant la précaution d'écarter toute cause de coloration en s'abritant des poussières organiques, il y a toujours coloration en brun léger de l'acide hydraté. Comprimez ensuite rapidement la masse coulée entre deux plaques de porcelaine dégourdie et portez-les sous une cloche rodée bien close par un plateau de verre et en présence de l'acide sulfurique monohydraté récemment concentré, pour donner le temps aux plaques de porcelaine de dessécher la masse comprimée.

Quinze jours après, si l'on transporte les cristaux dans un tube fermé pour les liquéfier et en faire l'analyse, on trouve que la combinaison fond à + 26 degrés; qu'elle se compose de cristaux prismatiques très-déliés, transparents, fumants à l'air, et dont la composition est celle-ci :

	Acide employé................	2,235	
	Sulfate de baryte..............	5,775	=
=	Acide sulfurique anhydre.........	1,913	
	Eau par différence........... .	0,322	

On adopte pour SO^3 500 et pour BaO 956,6; on tire de là :

Rapport d'équivalents.

$$\frac{1,913}{500} = 3,826 - 1,336 \times 3 = 4,008 \qquad SO^3$$

$$\frac{322}{112,5} = 2,862 - 1 \quad \times 3 = 3 \qquad HO$$

C'est-à-dire :

	Expérience.	Calcul.	Équivalents.	
Acide sulfurique..	85,59	85,56	2000,0	$4(SO^3)$
Eau...........	14,41	14,44	337,5	$3(HO)$

Les diverses combinaisons d'eau et d'acide sulfurique actuellement connues sont donc les suivantes :

int de fusion......	+ 25° c. (douteux)		SO^3	point d'ébullition.	indéterm.
» »	indéterminé		$2(SO^3)$, HO	»	»
» »	+ 26° c.	Jacq.	$4(SO^3)$, 3(HO)	»	»
int de congélation.	0° c.	Jacq.	SO^3, HO	»	310°
» »	+ 8° c.	Jacq.	SO^3, 2(HO)	» au-dessous de	200°
maintenant liquid. à −40° c. dans le vide, devenant visqueux à −20° c. à la pression ordinaire.................		Jacq.	SO^3, 3(HO)	»	»
			SO^3, 4(HO)	»	»
			SO^3, 5(HO)	»	»
			SO^3, 6(HO)	»	»

M. Gay-Lussac, ce savant français qui naguère illustrait le XIXe siècle par des travaux variés et nombreux, a fixé le premier l'attention des physiciens et des chimistes sur ce fait :

« Qu'une dissolution de sulfate de soude saturée à + 100 » degrés demeure liquide dans le vide vers une température » de beaucoup inférieure à celle où cette dissolution se » prend en masse à la pression ordinaire. »

Les expériences faites par M. Gay-Lussac pour étudier ce phénomène, le seul qu'on ait eu à citer jusqu'ici et sur lequel on ne possède pas d'explication satisfaisante, se réduisent aux six observations suivantes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 225) :

1°. Une dissolution de sulfate de soude saturée à 100 degrés, placée dans un tube effilé complétement privé d'air, s'est prise en masse dès que l'on a cassé la pointe de ce tube ;

2°. Une dissolution de sulfate de soude saturée à 100 degrés, puis introduite dans cinq tubes barométriques dont le mercure avait bouilli, a cristallisé dans ceux des tubes où l'on avait introduit une bulle d'air ou de tout autre gaz ;

3°. Ces mêmes dissolutions ont encore cristallisé quand, par des secousses très-fortes, il s'est rassemblé de petites bulles d'air au sommet du tube barométrique ;

4°. Elles ont également cristallisé par des secousses répétées dans le tube barométrique, mais sans apparition d'aucune bulle d'air ;

5°. Elles n'ont jamais cristallisé dans les tubes barométriques abandonnés à eux-mêmes, immédiatement après l'introduction du liquide au-dessus du mercure bouilli;

6°. Une dissolution de sulfate de soude saturée à 100 degrés, puis introduite dans un tube et recouverte d'huile de térébenthine, cristallise quand on y plonge une baguette de fer ou de verre, ou bien quand on y laisse tomber un cristal.

M. Gay-Lussac, pour se rendre compte de ces particularités, attribuait à la figure et à l'arrangement des molécules du sulfate de soude, la propriété qu'elles présentent de ne point cristalliser dans certaines circonstances.

En admettant les types chimiques, on pourrait encore soutenir, avec quelque apparence de raison, que l'acide sulfurique monohydraté, se trouvant l'homologue du sulfate de soude anhydre, devait aussi nous offrir un caractère analogue. On ne peut, en effet, le faire cristalliser dans le vide à la température de — 40 degrés, même par une forte agitation; tandis qu'à la pression ordinaire, il cristallise à 0 degré, ainsi que je l'ai démontré plus haut dans ce Mémoire.

Mais si l'on ajoute que l'alun de chrome liquéfié à 100 degrés dans un tube scellé de 3 millimètres de diamètre, et porté pendant une heure à — 20 degrés, s'est constamment maintenu liquide et transparent; tandis qu'après en avoir cassé la pointe, si on le fait vibrer, ou si on le raye avec une baguette de verre, la masse se solidifie tout à coup avec dégagement de chaleur (*voir* mon Mémoire publié, tome XXX, page 135, 1847, *Revue scientifique et industrielle*); si l'on observe surtout que les acides sulfuriques à 2, 3, 4, 5 et 6 équivalents d'eau, que l'hyposulfite de soude nous présentent des singularités du même ordre, ainsi que je l'ai constaté, cette hypothèse alors perdra considérablement de sa valeur.

Essayons donc s'il n'existe pas quelques rapprochements entre les faits observés par M. Gay-Lussac, les phénomènes de cohésion récemment étudiés par M. Dony, et ceux que je viens de signaler.

D'abord toutes ces expériences ont été faites jusqu'ici avec des tubes d'un petit diamètre, et l'on sait que dans ces conditions, la force de cohésion du liquide et celle de leur adhérence aux parois varient avec le diamètre des tubes, et surtout avec la viscosité des liquides sur lesquels on opère.

Les recherches pleines d'intérêt faites par M. Dony, sur la cohésion des liquides et leur adhérence aux corps solides, nous ont appris, en effet, que la force de cohésion de l'acide sulfurique, réunie à celle de son adhérence avec le verre, sont assez considérables pour soutenir une colonne d'acide sulfurique de $1^{m},25$ de hauteur dans un tube qui avait 1 centimètre de diamètre.

Cet habile observateur nous a démontré, en outre, que l'eau, si fluide par elle-même, acquiert néanmoins, lorsqu'elle est purgée d'air avec le plus grand soin, dans un tube de 8 millimètres, une force de cohésion et d'adhérence capable de retarder jusqu'à 135 degrés son point d'ébullition ; ce qui équivaut à une pression de 3 atmosphères au-dessus d'un liquide qu'on échauffe. En d'autres termes, ces forces réunies pourraient maintenir suspendue, dans ce même tube, une colonne d'eau privée d'air ayant 30 mètres de hauteur.

Or, d'après les expériences de M. Dony, il suffit de la présence d'une bulle d'air infiniment petite dans un liquide, pour modifier prodigieusement sa force de cohésion et son adhérence pour les parois des tubes étroits.

Par suite de la dissémination ou de la dissolution de cette bulle d'air dans un liquide, celui-ci obéit alors plus librement à l'action de la pesanteur ; ses indications dans le tube manométrique se régularisent, son point d'ébullition

redevient constant, et, s'il m'était permis de compléter ma pensée, je dirais que les ébranlements moléculaires déterminés par des influences extérieures en deviennent plus faciles.

On conçoit, dès lors, que les changements d'équilibre survenus, dans les expériences 1, 2, 3 et 5 de M. Gay-Lussac, puissent être attribués à l'action mécanique d'une bulle d'un gaz quelconque, sur la cohésion et l'adhérence du sulfate de soude en dissolution privée d'air.

Mais cette action réciproque des liquides, sur les parois des vases étroits, s'exerce encore à la pression ordinaire. Ainsi, d'après M. Dony, plongez un marteau d'eau dans l'eau bouillante, coupez le tube au delà de la surface liquide, chauffez rapidement la partie inférieure du tube, et bientôt la première bulle de vapeur, surmontant tout à coup l'adhérence et la cohésion de l'eau, projettera celle-ci tout entière avec une violente explosion.

Ce fait permet d'admettre, comme conséquence de ce qui précède, que la solution saturée à 100 degrés de sulfate de soude, placée dans un tube ouvert et recouverte d'essence de térébenthine, ne cristallise subitement, quand on y plonge une tige de fer ou de verre, que par suite de l'introduction de quelques petites bulles d'air.

De plus, ces mouvements moléculaires, qui facilitent toute cristallisation d'un corps liquide ou d'une dissolution saturée, sont notablement amoindris par la viscosité des liquides; de là, par conséquent, la nécessité dans laquelle je me suis trouvé pour l'acide sulfurique à 1, 2 équivalents d'eau, pour l'alun de chrome et l'hyposulfite de soude, non-seulement d'agir dans un tube ouvert d'un large diamètre, mais encore d'agiter leur masse avec une baguette en verre.

Résumé.

1°. Il existait au moins dix observations différentes sur les points de congélation de l'acide à 1 et 2 équivalents d'eau. En les rectifiant, on fait connaître les précautions à prendre pour déterminer le point de congélation des liquides visqueux; ce qui explique les contradictions précédentes. Par suite de ces observations, on a été conduit à faire le rapprochement de la cristallisation du sulfate de soude en dissolution saturée à 100 degrés avec le phénomène de la congélation de l'acide sulfurique mono-, bihydraté, d'une part, et, de l'autre, avec les faits observés par M. Dony sur la cohésion des liquides.

2°. On a ensuite préparé de toute pièce, et avec un grand soin, les acides sulfuriques à 1, 2, 3, 4, 5 et 6 équivalents d'eau; on a repris leur densité, pour les comparer à celles de ces mêmes hydrates obtenus par combinaison lente dans le vide.

3°. Leur résistance à la congélation, par un froid de $-20^{o.c.}$, de $-40^{o.c.}$, démontre que tous ces produits sont de véritables combinaisons.

4°. On a découvert, par la synthèse et l'analyse, un nouveau composé d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique hydraté. Les combinaisons obtenues par synthèse ou analysées dans ce Mémoire sont :

$4(SO^3), 3(HO)$; $SO^3, 3(HO)$; $SO^3, 4(HO)$; $SO^3, 5(HO)$; $SO^3, 6(HO)$.

OBSERVATIONS

Sur l'or sulfuré, et détermination du poids atomique de l'or à l'aide d'une nouvelle méthode;

PAR M. A. LEVOL.

A part M. Dumas, qui dans son *Traité de Chimie* ne fait mention que d'un seul sulfure d'or, de couleur brune

et ayant pour formule

$$Au^2 S^3,$$

tous les auteurs ont répété, après Berzelius, que l'or forme deux sulfures correspondants aux deux oxydes d'or $Au^2 O$, et $Au^2 O^3$ admis jusqu'à présent. Ils préparent ces deux sulfures au moyen du sesquichlorure d'or : le premier, en précipitant une solution bouillante de ce sel par l'hydrogène sulfuré ; le second, en opérant à la température ordinaire : mais, chose singulière, d'accord sur leur préparation, ils le sont en général fort peu sur les caractères qu'ils leur assignent. Suivant les uns, par exemple, le sulfure aurique obtenu à froid est noir, et jaune-brun selon les autres, qui cependant en parlant des réactions de l'or, ne manquent pas d'indiquer au nombre des caractères des sels auriques, leur précipitation en noir par l'hydrogène sulfuré et les sulfures ; ce qui évidemment implique contradiction.

Ayant voulu m'éclairer sur ce point, je suis arrivé à des résultats tellement peu en harmonie avec les faits rapportés dans les livres, que je crois devoir les faire connaître, ne fût-ce que pour engager les chimistes à réunir leurs efforts pour rectifier des erreurs d'autant plus accréditées, que des savants très-distingués ont souvent contribué à les propager en les reproduisant sans discussion dans leurs ouvrages.

Protosulfure d'or. — Dans le but de préparer le protosulfure d'or, j'ai précipité la solution bouillante de 1 gramme d'or pur, converti en chlorure et étendue d'environ 200 grammes d'eau distillée, par l'hydrogène sulfuré ; j'ai ainsi obtenu un précipité jaune-brun au lieu de noir qu'il aurait dû être, suivant la plupart des auteurs. Voilà une différence très-notable assurément, mais ce n'est pas tout. Le précipité représentait très-exactement le poids de l'or employé, et il prit l'éclat métallique de l'or pur sous le brunissoir. La li-

queur, traitée par le chlorure de barium, donna $0^{gr},445$ de sulfate de baryte = 152 d'acide sulfurique.

D'après ces résultats, voici ce qui se passe dans la réaction :

$$4\,Au^2Cl^3 + 3\,HS + 9\,HO = 8\,Au + 12\,ClH + 3\,SO^3.$$

La quantité d'acide sulfurique obtenue dans le sulfate de baryte est, en effet, rigoureusement celle qu'exige cette équation.

Il est donc évident que dans les conditions indiquées par les auteurs pour obtenir le protosulfure d'or, le sesquichlorure de ce métal est complétement réduit par l'hydrogène sulfuré.

Sesquisulfure d'or. — Ayant fait la même opération à la température ordinaire pour obtenir le sesquisulfure d'or, j'ai recueilli un précipité noir, homogène, retenant l'eau avec opiniâtreté, ainsi qu'Oberkampf l'avait déjà vu; il m'a fallu le chauffer jusqu'à environ 140 degrés pour l'amener au poids stable de $1^{gr},160$, représentant sur 100 parties de sulfure :

Or................	86,2
Soufre.............	13,8

Je ne puis soupçonner aucune perte de soufre, car ce sulfure, chauffé dans un tube de verre, n'a paru commencer à se décomposer qu'au delà de 200 degrés.

On sait qu'Oberkampf avait trouvé 19,61 pour 100 de soufre par la calcination, dans un sulfure qu'il dit avoir séché avec soin, mais sans indiquer à quelle température; puis, après avoir rapporté ce résultat, il ajoute : C'est un *maximum*, car il serait possible qu'il contînt encore un peu d'eau. J'ajouterai qu'avant lui Bucholz n'avait trouvé que 18 pour 100 de soufre dans un pareil sulfure; du reste, Oberkampf dit positivement que le sulfure qu'il a analysé est noir, et il est surprenant que Berzelius, qui indique les résultats de l'analyse d'Oberkampf, les rapporte à un sulfure jaune.

Le sulfure noir paraît doué d'une assez grande stabilité : ainsi, par exemple, loin de s'y décomposer spontanément comme on l'a avancé à tort, il n'éprouve point de décomposition lorsqu'on fait bouillir sur lui la liqueur au sein de laquelle il a pris naissance et dans laquelle, comme nous l'avons reconnu plus haut, il ne saurait se produire en pareille circonstance.

La composition que je viens d'assigner à ce sulfure a encore été confirmée par le dosage du soufre dans le sulfure lui-même, et de l'acide sulfurique dans la liqueur où ce sulfure s'était formé en donnant naissance à une certaine quantité d'acide sulfurique.

0gr,646 de sulfure, calcinés d'abord avec ménagement, puis très-fortement, ont laissé 0,552 d'or pur.

D'où, la composition suivante pour 100 :

Or............	85,4
Soufre.........	14,6

0gr,450 traités par l'acide nitrique, qui l'attaque facilement, ont donné 0,442 de sulfate de baryte par le chlorure de barium = 13,5 de soufre dans 100 de sulfure.

Enfin, la liqueur séparée du sulfure après sa précipitation complète, donna par le chlorure de barium 0gr,150 de sulfate de baryte.

Ces différentes données conduisent à l'équation suivante, exprimant la réaction, à froid, de l'hydrogène sulfuré sur le sesquichlorure d'or :

$$4\,Au^2Cl^3 + 9\,HS + 3\,HO = 4\,Au^2S^2 + 12\,ClH + SO^3.$$

De ce qui précède, il résulte que le sulfure noir n'est ni le sesquisulfure Au^2S^3, dont la formule se traduit sur 100 parties par :

Or.............	80,3
Soufre...........	19,7

et qui, comme on l'a vu, n'a été admis, à part l'analogie, que d'après l'analyse faite autrefois par Oberkampf et sur laquelle ce chimiste conservait lui-même quelques doutes; ni le protosulfure $Au^2 S$, qui contiendrait pour 100 :

Or.............	92,4
Soufre..........	7,6

mais dont, par parenthèse, je ne sache pas qu'on ait jamais fait l'analyse, si tant est qu'on l'ait obtenu et qu'il existe.

La composition du sulfure noir serait donc intermédiaire à celles du protosulfure et du sesquisulfure; elle peut donc être représentée par $Au^2 S^2$ ou bien par $Au^2 S + Au^2 S^3$, qui exigent sur 100 parties :

Or.............	85,95
Soufre..........	14,05

Je n'entreprendrai pas de discuter sur la question de savoir laquelle de ces deux formules devrait être adoptée; je ferai seulement remarquer qu'en admettant $Au^2 S^2$, le sulfure noir correspondrait à l'oxyde d'or pourpre, que l'on n'a point encore obtenu, il est vrai, mais dont l'existence a paru très-probable à Berzelius ainsi qu'à plusieurs autres chimistes.

Je crois inutile d'ajouter que je n'ai nullement la prétention de nier l'existence des sulfures aureux et aurique $Au^2 S$ et $Au^2 S^3$; je crois seulement avoir prouvé qu'ils ne se produisent point dans les conditions où l'on avait cru les obtenir jusqu'ici.

Je terminerai en rapportant une détermination du poids atomique de l'or d'après une nouvelle méthode.

On sait que le poids atomique de ce métal a été déterminé par Berzelius, primitivement en fixant la quantité de mercure nécessaire pour opérer la décomposition du chlorure aurique : il trouva de cette manière 1243,01; mais l'exactitude de cette expression étant subordonnée à celle du poids atomique du mercure, et ce dernier ayant

subi dans ces dernières années une notable diminution, il devint nécessaire de corriger l'ancien poids atomique de l'or en raison de la correction apportée à celui du mercure, et le poids de l'atome d'or se trouva ainsi réduit à 1227,45.

D'un autre côté, lorsque Berzelius eut connaissance du changement qu'on venait de faire subir au poids atomique du mercure, il s'empressa de reprendre celui de l'or par une méthode différente de celle qu'il avait primitivement employée; ce fut cette fois par l'analyse du chlorure auricopotassique : il trouva de cette manière 1229,41.

Bien que l'accord entre ce nouveau poids et l'ancien rectifié soit satisfaisant, me trouvant avoir de reste de l'or chimiquement pur, j'ai pensé qu'il pouvait y avoir encore quelque intérêt à revenir sur ce sujet par une méthode nouvelle, d'autant qu'il s'en offrit une à mon esprit, qui me parut réunir à la plus grande simplicité fort peu de chances d'erreur : cette méthode consiste à convertir en chlorure, dans un petit matras, une certaine quantité d'or pur, pesée à des balances d'essayeur, à y décomposer ce sel par un courant d'acide sulfureux lavé, puis à peser, à l'état de sulfate de baryte, l'acide sulfurique formé d'après la réaction connue :

$$Au^2Cl^3 + 3SO^2 + 3HO = 2Au + 3SO^3 + 3ClH.$$

La seule précaution particulière que l'on doive prendre ici, c'est d'éviter toute conversion d'acide sulfureux en acide sulfurique aux dépens de l'oxygène ambiant; et rien n'est plus facile, pourvu que l'on opère sur la solution d'or en pleine ébullition, que l'on continue quelque temps encore après la réduction du chlorure d'or, afin de chasser complétement tout excès de gaz sulfureux.

Un gramme d'or pur, converti en chlorure aurique, a ainsi produit $1^{gr},782$ de sulfate de baryte (1).

(1) On comprend que dans cette opération, comme dans les précédentes,

$$1782 : 1000 :: 3BaO, SO^3 = 4373,07 : x = 2454,02.$$

Donc $Au = 1227,01$, nombre qui se confond, pour ainsi dire, avec le poids atomique de l'or, calculé d'après le nouveau poids atomique du mercure.

Une seconde détermination a fourni rigoureusement le même résultat. Pour celle-ci, j'avais remplacé l'eau du premier des deux flacons laveurs qui m'avaient servi dans la première expérience, par une solution de chlorure de barium.

ANALYSE DE DEUX BRONZES ANTIQUES DE L'ÉPOQUE GALLO-ROMAINE;

PAR M. SALVÉTAT.

Quoiqu'on ait publié déjà, dans plusieurs circonstances, des analyses assez nombreuses d'alliages anciens, j'ai pensé qu'il pouvait être de quelque utilité de faire connaître la composition à laquelle m'a conduit l'examen de deux bronzes antiques trouvés dans un tombeau de la célèbre cité de Lime. De semblables recherches, d'une valeur incontestable pour donner à nos arts d'utiles renseignements, prennent une importance plus grande encore, quand, revêtant un caractère d'intérêt plus général, elles peuvent con courir à reconstituer l'art chimique ancien.

Il est bien à regretter que toutes les analyses qui ont été faites jusqu'à ce jour n'aient pas été accompagnées de détails suffisamment précis, sur les circonstances qui ont

il importe d'éviter la présence de l'acide nitrique; pour cela, après avoir dissous l'or dans une suffisante quantité d'eau régale très-chargée d'acide chlorhydrique, et réduit la liqueur au moindre volume possible par l'évaporation, je la reprenais par l'acide chlorhydrique pur et je l'évaporais de nouveau comme la première fois, avant de l'étendre d'eau pour en faire usage.

amené la découverte des alliages analysés, et sur l'époque à laquelle il convient de rapporter les peuples qui en ont fait usage; ces détails jetteraient certainement un grand jour sur la métallurgie des anciens. Bien que la détermination des principes mis en œuvre par l'art antique y soit parfaitement exécutée, comme elle porte généralement sur des matériaux d'origine ancienne, il est vrai, mais sans date certaine, elle ne peut guère augmenter le nombre des données positives que nous possédons sur les procédés pratiqués dans les différents âges de l'antiquité.

Il faudra sans doute attendre longtemps encore avant d'éclaircir la question; aussi doit-on, dès aujourd'hui, ne laisser échapper aucune de ces rares occasions que les antiquaires ou les amateurs véritablement amis de la science, peuvent généreusement offrir, en sacrifiant quelques-uns des matériaux que le hasard ou des recherches longues, coûteuses et pénibles ont placés entre leurs mains. J'ai donc dû accepter, avec empressement, l'offre que m'a faite M. Feret, le savant bibliothécaire de la ville de Dieppe, d'examiner la composition de deux anneaux en bronze qu'il avait lui-même trouvés dans des circonstances parfaitement déterminées.

Je ferai suivre ces analyses d'un extrait de la lettre dans laquelle M. Feret m'indique la localité d'où ces bagues proviennent et les peuples auxquels il les suppose avoir appartenu.

L'un des deux anneaux était en bronze, noirâtre extérieurement, fragile, à cassure grisâtre; il avait $13^{mm},535$ de diamètre externe; il s'était présenté dans un état complet de conservation. Je l'ai trouvé composé de :

Étain.............	23,52
Cuivre...........	75,55
Plomb...........	0,47
Perte.............	0,46
	100,00

avec des traces d'argent, de nickel et d'antimoine sans zinc.

L'autre, moins fragile, à cassure légèrement jaunâtre, d'une couleur extérieure moins foncée, avait en diamètre externe 22^{mm},558 : il présentait çà et là quelques points d'altération, convertis en carbonate de cuivre, et colorés en vert; on l'a trouvé composé de :

Étain...........	15,73
Cuivre...........	79,93
Plomb...........	3,50
Perte...........	0,84
	100,00

avec des traces d'argent, sans nickel ni zinc.

L'un et l'autre de ces anneaux avaient été trouvés dans le même tombeau. Voici le fragment de la lettre de M. Feret, où il discute l'origine de ces deux bronzes :

« J'ai trouvé ces anneaux, en 1826, parmi d'autres de » même nature, dans un tombeau gallo-romain, qui, se- » lon toutes les apparences, datait de la seconde moitié du » IVe siècle. Au nombre des médailles semées dans ce mo- » nument, la dernière en date est de Fl. Valens; or cet » Auguste est mort en 378 : la poterie trouvée près du » squelette que ce tombeau renfermait se rapporte aussi, » par ses caractères, à cette même époque.

» Il est bon, néanmoins, de remarquer que ce tombeau, » placé au bord d'une falaise, était dans la *cité de Lime*, » vaste enceinte, environnée de retranchements, qui est » à une lieue environ nord-est de Dieppe, et que cette en- » ceinte renferme dans son sol des restes d'époques anti- » ques fort différentes l'une de l'autre. L'époque purement » gauloise s'y montre fréquemment, et dans les couches » inférieures du tombeau, il s'est rencontré de la poterie, » des haches et des médailles dites celtiques.

» Je crois cependant que les anneaux que vous avez ana- » lysés appartiennent au IVe siècle, d'autant plus qu'ils

» ressemblent à d'autres objets de même nature, que je » puis classer dans les antiquités gallo-romaines de la fin » du Bas-Empire.

» Je pense qu'il y a beaucoup à faire sur ces bronzes » antiques, qui ont aujourd'hui l'épreuve du temps. Des » travaux de ce genre rendront peut-être plus clair ce que » Pline dit des alliages. Il paraît, d'après lui, que l'airain » fondu dans les Gaules présentait des qualités remarqua- » bles. On y poussait le feu jusqu'à l'incandescence des » pierres entre lesquelles on le coulait. La chaleur était si » violente, qu'elle brûlait le métal, qui devenait noir et » cassant : *cocturâ nigrum atque fragile conficitur*. Pl., » l. XXIV, 20. »

L'absence du zinc, dans les compositions qui précèdent, n'a rien qui doive surprendre. Depuis longtemps M. Gœbel avait annoncé, d'après ses recherches et celles de Vauquelin et de Klaproth, que les bronzes de l'ancienne Grèce ou de ses colonies, trouvés, soit en Grèce, en Italie, en Égypte ou en Asie, sont essentiellement composés de plomb, de cuivre et d'étain, ou simplement de cuivre et d'étain. Des analyses de médailles antiques, recueillies en Grèce et exécutées dans le laboratoire de M. Erdmann, sont encore venues confirmer cette opinion.

Les analyses de M. Frésenius, celles de M. Knapp, opérées sur des armes celtiques, celles de M. Moëssard, exécutées sur des bronzes antiques trouvés dans le département de l'Oise, et rapportés à la période romaine, celles enfin qui précèdent, tendraient à faire généraliser le fait annoncé par M. Gœbel, et à l'étendre aux époques celtique, gallo-romaine et romaine.

La présence du nickel dans l'un des anneaux extraits du tombeau de la cité de Lime n'est pas un fait isolé. M. Frésenius en a constaté 0,0031 dans une hache d'armes celtique trouvée près de Giessen, et M. Knapp en déclare jusqu'à 0,0283 dans le bronze d'une hache d'armes cel-

tique découverte enfouie dans la tourbe, près de Ceriguey-Druydon, dans le pays de Galles.

Je suppose qu'on ne peut attribuer la conservation des alliages de la cité de Lime, qu'à la forte proportion d'étain qui entre dans leur composition.

SOLIDIFICATION DES EMPREINTES DE PAS SUR LES TERRAINS LES PLUS MEUBLES, EN MATIÈRE CRIMINELLE;

PAR M. HUGOULIN.

L'expert ne doit jamais négliger, lorsqu'il y a possibilité, de conserver les pièces à conviction soumises à son examen pour les livrer à la discussion de la défense, et les soumettre, au besoin, aux appréciations des jurés.

L'empreinte des pas d'hommes ou d'animaux, les traces laissées sur le terrain par les roues des voitures, la crosse de fusil, les bâtons, etc., sont, en matière de crimes ou de délits, des preuves souvent trop négligées à cause de leur fugacité, et qui pourraient cependant conduire l'instruction à d'heureux résultats. Seulement le jury ne peut que s'en rapporter à l'affirmation des experts, la description d'empreintes étant chose peu compréhensible, et leur dessin trop sujet à erreur si les pièces à conviction ne sont point sous les yeux.

S'il était possible au chimiste légiste de solidifier, sans les altérer, les empreintes sur toutes sortes de terrains, même les plus meubles, tels que le sable, la poussière des routes, etc., l'instruction verrait, je crois, s'ouvrir à elle une nouvelle voie qu'elle pourrait appliquer dans une foule de cas; car les chaussures, les roues de voitures, les animaux, les armes des prévenus, sont faciles à saisir, et l'on aurait ainsi pendant toute la durée de l'instruction des termes de comparaison à soumettre à des expertises répétées au besoin.

Voici un procédé de facile exécution que j'ai eu l'occasion de mettre en pratique avec mon beau-père, M. Gras, pharmacien en chef des hospices civils, dans une expertise légale fort importante (triple assassinat suivi d'incendie, affaire Ferraudin), et dont les résultats ne furent pas sans influence pour amener l'instruction à la découverte des vrais coupables. Seulement, dans cette affaire, l'expérience était facile à faire, les pas étant imprimés sur un terrain nouvellement défoncé, conséquemment facilement impressionnable. La manière dont j'opérai ne pourrait point s'appliquer aux traces sur la poussière, le sable; celui que je vais décrire s'applique à tous les cas.

Lorsqu'un crime a été commis, et que l'instruction croit pouvoir tirer quelques preuves de l'impression des pas, le premier soin des officiers de justice doit être de faire recouvrir les traces les mieux marquées avec une caisse, un tonneau défoncé ou quelque ustensile analogue pour préserver les traces de toute altération par le vent, la neige, ou la pluie, et d'en confier la garde à une personne sûre, pour donner le temps au chimiste légiste d'arriver sur les lieux.

L'expert aura à prendre, pour premier soin, celui d'élever une barrière du côté du vent avant d'enlever l'appareil qui couvre les traces. Voici ensuite les opérations qu'il aura à faire pour solidifier les empreintes fugaces :

Il aura à sa disposition une certaine quantité d'acide stéarique (bougies de l'étoile) pulvérisé par la voie chimique, qui consiste à dissoudre l'acide stéarique dans son poids d'alcool à 82 degrés à chaud, et à verser la dissolution dans une grande quantité d'eau froide que l'on agite avec une spatule; on passe à travers un linge serré, on exprime et l'on étend sur des feuilles de papier pour laisser sécher à l'air : on a ainsi l'acide en poudre impalpable.

L'expert se procurera un fragment de tôle peu épaisse, d'une surface un peu plus grande que celle des empreintes

à solidifier; il en relèvera les bords et percera ceux-ci, de distance en distance, de quelques trous pour faciliter le passage de l'air; il disposera ensuite cette feuille de tôle sur un gril en fil de fer, de manière que les barres du gril soient à une distance de $\frac{1}{2}$ pouce environ de l'empreinte : quelques fragments de briques pourront servir pour fixer ainsi le gril à cette distance. Dès lors, on charge la feuille de tôle de charbons incandescents; la tôle chauffe, rougit ensuite, et par rayonnement échauffe l'empreinte. On peut fixer des fils de fer aux coins de la feuille de tôle pour enlever au besoin ou remettre sur le gril le fourneau improvisé.

L'empreinte ainsi chauffée à une température de plus de 100 degrés, on met une centaine de grammes d'acide stéarique en poudre sur un tamis de crin à mailles serrées, et l'on tamise cette poudre sur l'empreinte. L'acide tombe en une poussière neigeuse, d'une pesanteur si minime, qu'elle ne saurait altérer la trace, quelque fugace qu'elle fût; à peine arrivée sur le sol, elle fond et est absorbée par le terrain : on en projette ainsi jusqu'à ce que le terrain soit assez refroidi pour ne plus fondre l'acide stéarique. On peut en laisser tomber un excès que l'on fera fondre en promenant de nouveau à distance la tôle de fer rouge sur la trace.

L'opération est alors achevée; on laisse refroidir complétement le terrain. Le temps du refroidissement varie : il vaut mieux pécher par excès pour ne point s'exposer à briser l'empreinte. L'opération sera achevée plus rapidement en hiver qu'en été. Si le terrain est très-mobile, sable, poussière ou cendre, il suffit d'enlever la trace avec les mains, en s'aidant d'une spatule passée sous l'empreinte; on la pose avec précaution en la renversant sur un linge plié en plusieurs doubles, dont on relève un peu les bords au moyen de quelques fragments de bois ou de pierre, de manière à

former une capsule dont l'empreinte est le fond, et l'on coule dans cette capsule du plâtre gâché clair, de manière à former une couche uniforme de 2 à 3 centimètres. Quand le plâtre est solidifié, l'empreinte a toute la solidité nécessaire pour être emballée dans une boîte entre deux couches de coton rame.

Si le terrain est plus consistant, on creuse avec précaution un petit fossé circulaire autour de l'empreinte, on en solidifie les bords avec un peu de plâtre, et l'on mine pardessous pour l'enlever sans la briser; celle-ci détachée, on réduit son volume en la diminuant au couteau, et l'on achève l'opération par une couche de plâtre comme ci-dessus.

Si l'empreinte était sur un terrain boueux ou marécageux, il faudrait, avant de chauffer l'empreinte, creuser un fossé circulaire, le remplir de plâtre sec qui absorberait une partie de l'humidité en se solidifiant; on minerait en dessous, et l'on enlèverait le tout que l'on portera pour le laisser dessécher à l'abri de la lumière du soleil: elle se desséchera ainsi sans se fendiller. Ce n'est qu'après deux ou trois jours de dessiccation qu'on pourra faire l'opération de la solidification par l'acide stéarique.

Il est facile de comprendre que ce procédé peut, avec quelques variantes, s'appliquer à tous les cas d'empreintes sur les terrains, et que l'aspect peut, suivant les circonstances, modifier les appareils que j'ai décrits. Un fer à repasser chargé de charbons incandescents, un couvercle de cuisine (four de campagne) peuvent remplacer la plaque de tôle.

Ces opérations ont été répétées en séance publique, dans l'amphithéâtre de l'école de médecine navale à Toulon, en présence de MM. le président du tribunal civil, le procureur de la République et les professeurs de l'école; elles ont réussi de manière à satisfaire complétement les audi-

teurs. Une seule objection m'a été posée : *comment pourrait-on saisir les empreintes sur la neige?* Mon procédé ne peut s'appliquer à ce cas. Dans la prochaine saison des neiges, je publierai un procédé qui, je l'espère, pourra résoudre cette question.

SUR LA QUANTITÉ DE POTASSE ENLEVÉE AU SOL PAR LA CULTURE DE LA VIGNE;

PAR M. BOUSSINGAULT.

La présence constante de la crème de tartre dans le vin, les quantités considérables de cette substance produites dans les pays vignobles, ont fait penser que la vigne enlève au sol une très-forte proportion de potasse. C'est là, au reste, une simple présomption; et quand on considère qu'on ne donne pas à la vigne plus de fumier que n'en reçoivent les cultures de racines ou de céréales, il est permis de douter qu'une récolte de vin, si abondante qu'on la suppose, exige plus d'alcali que telle ou telle sole de nos rotations.

Pour me former une opinion sur cette question trop abandonnée jusqu'ici aux spéculations théoriques, j'ai déterminé la quantité et la nature des substances minérales enlevées en 1848 dans notre vigne du Smalzberg, près Lampertsloch, en dosant et en soumettant à l'analyse les cendres des matières exportées, à savoir : 1° des sarments; 2° du marc de raisin; 3° du vin. Les feuilles restant sur le terrain, il n'a pas été nécessaire de tenir compte des matières minérales qu'elles renferment.

La surface de vigne à laquelle se rapportent les données numériques que je vais présenter est de 170 ares. Le terrain est rempli de petits fragments de pierres calcaires.

En 1848, on a obtenu de cette surface $55^{hectol},05$ de vin.

Le marc de raisin, desséché à l'air, a pesé 492 kilogrammes; 100 de marc, ainsi desséché, ont laissé 6,65 de cendres, soit $32^{k},72$ pour 492 kilogrammes.

La taille de la vigne, exécutée au printemps de 1849, a fourni 2624 kilogrammes de sarments. J'ajouterai qu'en 1850 la vigne en a donné, à 100 kilogrammes près, la même quantité.

De 100 de sarments, brûlés dans l'état où ils avaient été pesés, on a retiré 2,44 de cendres; soit $64^{k},03$ pour la totalité du bois. On avait incinéré assez de sarments pour obtenir plusieurs kilogrammes de cendres.

Un litre de vin a laissé $1^{gr},870$ d'une cendre très-blanche.

Les analyses de ces cendres ont été faites dans mon laboratoire par M. Houzeau; en voici les résultats :

	CENDRES de marc.	CENDRES de sarments.	CENDRES de sarments, sable déduit.	CENDRES de 1 litre de vin.
Potasse	36,9	18,0	20,1	gr 0,842
Soude	0,4	0,2	0,2	0,000
Chaux	10,7	27,3	30,5	0,092
Magnésie	2,2	6,1	6,8	0,172
Oxyde de fer, alumine	3,4	3,8	4,2	"
Acide phosphorique	10,7	10,4	11,6	0,412
Acide sulfurique	5,4	1,6	1,7	0,096
Chlore	0,4	0,1	0,1	Traces.
Acide carbonique	12,4	20,3	22,9	0,250
Sable et silice (1)	15,3	10,9	0,5	0,006
Perte	2,2	1,3	1,4	"
	100,0	100,0	100,0	1,870

(1) La silice en très-faible proportion.

Avec les données précédentes, on trouve pour les quantités de substances minérales enlevées en une année dans la vigne de 170 ares :

	POTASSE.	SOUDE.	CHAUX.	MAGNÉSIE.	ACIDE phosphorique.	ACIDE sulfurique.
	k	k	k	k	k	k
Dans les sarments	11,53	0,13	17,48	3,91	6,66	1,02
Dans le marc...	12,07	0,13	3,50	0,72	3,50	1,77
Dans le vin......	4,64	0,00	0,51	0,95	2,27	0,53
Total......	28,24	0,26	21,49	5,58	12,43	3,32

Ramenant à la surface d'un hectare, on a :

	k
Potasse.............	16,42
Soude..............	0,15
Chaux..............	12,49
Magnésie...........	3.24
Acide phosphorique...	7,23
Acide sulfurique......	1,93

Contrairement à l'opinion admise, ces recherches établissent que la culture de la vigne n'exige pas plus de potasse que les autres cultures; ainsi, dans le voisinage du clos du Smalzberg, à 1 hectare de terre :

	Alcali.	Ac. phosphorique.
	k	
La pomme de terre enlève.....	63	14
La racine de la betterave......	90	12
Le froment, avec la paille.....	27	19

RECHERCHES SUR LES RADICAUX ORGANIQUES;

PAR M. E. FRANKLAND.

Communiqué à la Société chimique de Londres.

TRADUIT PAR M. SAINT-EVRE.

SECOND MÉMOIRE.

L'iodure d'amyle exposé, dans des tubes scellés, à la température d'environ 180 degrés centigrades ne se décompose en présence du zinc qu'avec beaucoup de difficulté. Mais en employant un amalgame de ce métal, la décomposition se fait rapidement à 160 degrés. Les produits résultants sont de l'iodure de zinc et un liquide transparent incolore, que la distillation sépare en deux substances, l'une bouillant de 30 à 35 degrés centigrades, l'autre à 155 degrés centigrades. Ce dernier corps n'est autre chose que de l'amyle pur $C^{10}H^{11}$. L'amyle possède une légère odeur éthérée; sa saveur est brûlante. A — 30 degrés il s'épaissit et devient visqueux, mais sans se solidifier; sa densité est de 0,7704 à 11 degrés centigrades, celle de sa vapeur est 4,9062, ce qui représente 5 volumes de carbone et 11 d'hydrogène condensés en 1 volume. L'amyle brûle avec une flamme brillante et fumeuse. Il est insoluble dans l'eau, mais se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther. L'acide sulfurique fumant ne l'attaque pas, et l'acide nitrique fumant l'oxyde à peine à la température de l'ébullition.

Le second produit volatil se compose de deux corps, correspondants aux formules

$$C^5H^5 \quad \text{et} \quad C^5H^6.$$

Mais l'auteur de ces recherches considère l'un comme devant être représenté par $C^{10}H^{10}$ (valérène), et le second par

$$C^{10}H^{12} = C^{10}H^{11}, H \text{ (hydrure d'amyle)}.$$

Le valérène est un liquide incolore, transparent, d'une odeur pénétrante et désagréable, analogue à celle du butyrène. Il bout à 35 degrés. L'acide sulfurique anhydre le dissout parfaitement.

L'hydrure d'amyle est un liquide incolore, très-mobile. Son odeur rappelle celle du chloroforme. Sa densité est de 0,6385 à 14 degrés centigrades. Insoluble dans l'eau, mais soluble à l'alcool et à l'éther, il reste fluide à —24 degrés centigrades et bout à 30 degrés. Sa vapeur brûle sans fumée avec une flamme brillante et pure. Ce corps n'est pas attaqué par l'acide sulfurique fumant. L'auteur pense que l'hydrure d'amyle existe dans les portions les plus volatiles du goudron de houille, et qu'on pourrait, dans des conditions convenables, se le procurer pour l'éclairage à bas prix. Il croit encore que les hydrures de méthyle, d'éthyle, de butyrile et de valyle doivent se trouver dans le gaz de la houille, et lui donner ses propriétés éclairantes.

Enfin, en présence du zinc, l'iodure d'amyle fournit le zinc-amyle $C^{10} H^{11} Zn$, analogue au zinc-méthyle et au zinc-éthyle. L'auteur conclut en terminant : 1° que les radicaux des séries méthylique, éthylique, amylique, possèdent les mêmes caractères et les mêmes rapports chimiques que l'hydrogène, tout en restant moins électropositifs ; 2° que ces radicaux peuvent se substituer à l'hydrogène partout où ce dernier joue le rôle d'un corps simple, et ne fait point partie d'un groupement moléculaire fonctionnant lui-même comme un corps simple ; 3° que les combinaisons haloïdes de ces radicaux peuvent être considérées comme des hydracides où l'hydrogène est remplacé par l'un de ces corps ; 4° que le remplacement de l'hydrogène dans l'ammoniaque par l'un de ces radicaux rend inutile l'hypothèse de l'amidogène ; qu'enfin, indépendamment de la propriété que ces radicaux possèdent de se combiner aux éléments électronégatifs, ils peuvent encore s'unir à l'hydrogène pour former des hydrures.

NOTE SUR LE CHLOROSULFURE D'ANTIMOINE;

PAR M. S. CLOEZ,
Aide de Chimie au Muséum d'Histoire naturelle.

La plupart des chimistes reconnaissent, aujourd'hui, l'analogie qui existe entre les composés correspondants de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. L'ensemble des propriétés chimiques de ces corps tend à les réunir dans un groupe qui est certainement aussi naturel que celui formé par le phtore, le chlore, le brome et l'iode. Cependant les chimistes qui admettent la division peu fondée des corps simples en métalloïdes et en métaux, placent l'antimoine parmi ces derniers, tandis que l'azote, le phosphore et l'arsenic sont au nombre des métalloïdes.

Le fait que je signale vient corroborer l'opinion de ceux qui rangent ces quatre corps dans un même groupe, et qui représentent, par des formules semblables, les composés analogues qu'ils peuvent former.

On connaît, parmi les composés du phosphore, un liquide découvert par Sérullas, dont la composition est représentée par la formule

$$PhCl^3S^2.$$

L'action de l'acide sulfhydrique sur le perchlorure d'antimoine m'a donné un produit analogue, qui a pour formule

$$SbCl^3S^2.$$

Il suffit, pour obtenir ce corps, de faire arriver lentement de l'acide sulfhydrique bien sec sur le perchlorure placé dans une cornue tubulée; le gaz est entièrement absorbé à froid, il y a élévation de température, et il se dégage de l'acide chlorhydrique. Lorsque la réaction est terminée, le perchlorure liquide se trouve changé en une masse solide blanche, cristalline, que j'ai analysée, et à laquelle j'ai

trouvé la composition représentée par la formule

$$SbCl^3S^2.$$

L'équation suivante explique la formation de ce composé :

$$SbCl^5 + 2(HS) = SbCl^3S^2 + 2(HCl).$$

Le chlorosulfure d'antimoine est fusible à une température peu élevée; chauffé au delà de son point de fusion, il se décompose en soufre et en protochlorure d'antimoine : l'air sec ne l'altère pas, mais il attire avec avidité l'humidité de l'air atmosphérique, et se change en un liquide jaune, d'une consistance oléagineuse, tenant en suspension du soufre dans un grand état de division.

L'eau versée sur le chlorosulfure d'antimoine le décompose immédiatement, en donnant lieu à un abondant précipité blanc d'oxychlorure d'antimoine, mêlé de petites masses jaunes, glutineuses, de soufre.

L'acide chlorhydrique agit comme l'eau; s'il est ajouté en quantité suffisante, l'oxychlorure se dissout, et l'on peut ainsi facilement séparer le soufre.

La dissolution aqueuse d'acide tartrique agit d'une manière toute spéciale, en produisant un précipité jaune-orangé de sulfure d'antimoine, mêlé d'une certaine quantité d'oxyde. Cette réaction est caractéristique; elle prouve que le composé dont il est ici question n'est pas, comme on aurait pu le supposer, un simple mélange de soufre et de protochlorure d'antimoine, mais bien une véritable combinaison.

J'espérais obtenir les *sulfoxyantimoniates*, en faisant réagir les bases alcalines sur le chlorosulfure d'antimoine. Je ne suis pas encore parvenu à produire ces composés à l'état de pureté; je suis convaincu cependant qu'ils existent : malheureusement ils sont fort peu stables.

NOTE SUR LA FORMATION D'UN BANC DE GOËMON FOSSILE DANS LE DÉPARTEMENT DU FINISTÈRE,

PAR M. AD. BOBIERRE.

La substance dont je vais présenter l'analyse, appartient à un genre de formation qui n'a pas, que je sache, été étudié jusqu'à ce jour. Les applications auxquelles elle peut cependant donner lieu, sont assez intéressantes pour que l'agriculture et l'industrie aient lieu de s'en préoccuper.

Il existe dans la commune de Kérouan, département du Finistère, une anse très-étendue, où le flux amène, de temps immémorial, des fucus sans cesse accumulés, et comprimés par les sables qui s'y trouvent mélangés. La disposition de la baie de Teven, où s'opère cette accumulation de végétaux, est telle, que les rochers s'opposent à l'enlèvement des varechs constamment comprimés, et que le retrait de l'eau pourrait, sans les obstacles naturels, disperser au fur et à mesure de l'accroissement de la masse.

On comprend ce qu'a dû produire, sous de telles influences et sur de grandes masses de varechs, l'action simultanée et longtemps prolongée de la pression des sables, de l'eau salée et de l'atmosphère ; un *véritable banc de combustible s'est formé*. Les molécules végétales se soudant de la manière la plus intime, il en est résulté une masse homogène, à texture feuilletée, mais cependant très-cohérente, susceptible de prendre le poli, et dont l'ensemble occupe une longueur de 1 500 mètres environ. On peut, sans exagération, évaluer à 100 000 hectolitres la quantité de cette singulière substance, qui s'avance dans la mer jusqu'à 800 mètres environ, et dont les grandes marées permettent d'apprécier l'énorme développement.

Je ferai remarquer en passant qu'il est impossible de douter de l'origine de la substance que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, car, ainsi que dans les houilles, certaines empreintes y accusent, de la manière la plus tranchée, la forme du végétal qui a donné naissance à la masse, et, à ce sujet, mes observations concordent en tous points avec celles de M. Vincent, pharmacien de la marine, à Brest, qui a été à même d'étudier cette intéressante formation.

Découvert par mademoiselle Merven, au pied même de sa propriété, ce banc de goëmon fossile, dont la matière, d'un beau noir, ne revient qu'à 15 centimes l'hectolitre sur les lieux d'extraction, fut d'abord utilisé comme engrais. Les résultats qu'il produisit, et qui furent surtout remarquables dans les cultures fourragères et maraîchères, donnèrent bientôt l'idée de tenter une application plus large. Les propriétés chimiques du goëmon fossile vont permettre d'apprécier sur quelle échelle et dans quel but l'agriculture et l'industrie pourraient y puiser des éléments d'activité productrice.

La composition du goëmon fossile est la suivante :

Matière organique			83,3
Sels solubles dans l'eau	Chlorures	de sodium de magnésium de calcium	8,0
	Sulfates	de potasse de soude de magnésie	
Carbonate de chaux et de magnésie			1,7
Alumine et oxyde de fer			3,0
Silice			4,0
			100,00

Azote, 18 pour 100.

La proportion d'azote que l'analyse décèle dans cette

substance est de beaucoup supérieure à celle de toutes les tourbes connues, et explique, concurremment avec la présence des sels solubles, les propriétés fertilisantes du goëmon fossile. Cette quantité d'azote est plus considérable ici que dans la plupart des poudrettes, où elle n'est que de 16 pour 100 environ.

Chaque année, on extrait dans les marais de Montoir (Loire-Inférieure) 300 000 hectolitres de tourbe destinés à falsifier dans l'Ouest les résidus de raffinerie employés comme engrais. Cette tourbe renferme de 5 à 6 pour 100 d'azote; c'est à peu près le tiers de ce que j'ai toujours trouvé dans le goëmon fossile, dont la texture représente, en somme, l'engrais si fertilisant employé à l'état de goëmon vert, mais qui a ici subi une condensation des plus avantageuses pour les besoins de l'agriculture.

Examinée au point de vue industriel, cette substance intéressante m'a donné les résultats suivants :

La calcination avec la litharge accuse un poids de carbone pur qui s'élève à 28 pour 100 de la matière, ce qui correspond à une puissance calorifique de 2022. D'après les calculs antérieurement faits, la tourbe ordinaire donne 1500, et le bois séché à l'air 2945.

100 parties de matière sèche m'ont donné les chiffres ci-dessous reproduits :

Eau ammoniacale contenant un dixième de goudron. .	38
Charbon d'un beau noir bleuâtre.	52
Gaz très-éclairant.	10
	100

L'eau ammoniacale donne une quantité de sulfate d'ammoniaque qui correspond à 4 pour 100 du goëmon employé. On en obtiendrait une plus forte proportion, en ajoutant un peu de chaux à la substance soumise à la calcination.

Décanté et distillé, le liquide goudronneux, qui repré-



sente 5 pour 100 du goëmon, donne un hydrate de méthylène analogue à l'esprit de bois et une quantité de paraffine beaucoup plus forte que celle qu'on obtient par la distillation des tourbes ordinaires.

Le résidu charbonneux retenant environ 6 pour 100 d'azote, contient pour 100 parties :

Carbone		66,2
Sels solubles	de soude de potasse de magnésie	15,1
Carbonate de chaux et de magnésie		3,5
Alumine et oxyde de fer		5,2
Silice		10,0
		100,0

Comme le prouvent ces chiffres, le goëmon fossile pourrait être exploité avec un avantage réel. Il renferme, en effet, tous les éléments au moyen desquels sa carbonisation pourrait être opérée économiquement, par l'emploi des gaz carbonés. L'ammoniaque serait condensée avec profit au moyen d'acide sulfurique, et la paraffine, séparée du goudron et de l'hydrate de méthylène, a aujourd'hui, comme on le sait, un débouché assuré comme matière éclairante.

Quant au résidu charbonneux, il en est peu qui soient plus convenables comme matière absorbante, pour être additionnée de corps fertilisants propres à activer la végétation. A l'action de ces corps viendrait s'ajouter, en pareil cas, l'influence des sels solubles que contient ce résidu lui-même.

J'ai cru que les détails dans lesquels je viens d'entrer pourraient offrir quelque intérêt, au double point de vue de l'histoire naturelle et de l'industrie. La formation du goëmon fossile, en effet, n'avait pas été signalée jusqu'ici d'une manière précise, et, d'autre part, les essais exécutés

en Irlande et en France, depuis quelques années, paraissent ouvrir un champ très-vaste à l'exploitation industrielle des substances tourbeuses quelles qu'elles soient.

NOTE SUR L'ÉQUIVALENT CHIMIQUE DU FER;

PAR M. E. MAUMENÉ.

Plusieurs analystes ont fait connaître dernièrement les résultats qu'ils avaient obtenus sur cet équivalent, celui de tous dont le chiffre primitif a reçu la modification la plus considérable (de 339,23 à 350). J'ai eu l'occasion de m'occuper de ce sujet en 1846. Chargé d'analyser les fils présentés pour le télégraphe électrique du chemin de fer du Nord, et ayant reconnu que le fer était de la plus grande pureté, je fis quelques expériences pour étudier l'équivalent.

Le métal étant dissous dans l'eau régale faible, je précipitais l'oxyde par l'ammoniaque, je recueillais sur un filtre et, après avoir lavé très-soigneusement à l'eau chaude, le filtre était porté dans une étuve à 110 degrés, puis calciné dans un creuset de platine. Cette méthode donne de très-bons résultats quand le lavage a bien entraîné tout le chlorhydrate d'ammoniaque.

Voici les nombres obtenus :

Fer.	Sesquioxyde.	Équivalent.
gr	gr	gr
1,482	2,117	350,08
1,452	2,074	350,16
1,3585	1,941	349,82
1,420	2,0285	350,04
1,492	2,1315	349,96
1,554	2,220	350,00
	Moyenne...	350,01

PRÉPARATION DE L'ATROPINE A L'AIDE DU CHLOROFORME;

PAR M. RABOURDIN.

Dans un Mémoire, publié par MM. Bouchardat et Stuart-Cooper, rapporté dans l'*Annuaire de Thérapeutique* de M. Bouchardat pour l'année 1849, ces chimistes indiquent un procédé pour la préparation de l'atropine, qui leur en a fourni de très-pure, mais en quantité infiniment petite. MM. Bouchardat et Stuart-Cooper font précéder la description de leur procédé des réflexions suivantes:

« Il faut bien que la préparation de l'atropine ne soit » pas aussi facile que l'ont dit les auteurs qui nous ont fait » connaître cet alcali végétal; car, en France, nous con- » naissons plusieurs chimistes qui ont essayé sans succès de » l'obtenir; celle qu'on trouve dans le commerce provient » d'une fabrique allemande, etc. »

Les moyens connus pour l'extraction du principe actif de la belladonne à l'état de pureté laissent donc beaucoup à désirer, j'ai pensé qu'un procédé qui permettrait de l'obtenir d'une manière simple, prompte et facile, rendrait quelque service. Je viens soumettre le suivant au jugement de l'Académie.

On prend de la belladone fraîche (*Atropa belladona*) au moment où elle commence à fleurir; après l'avoir pilée, dans un mortier de marbre, et soumise à la presse pour en extraire le suc, on chauffe celui-ci à 80 ou 90 degrés centigrades pour coaguler l'albumine, et l'on filtre. Quand le suc, ainsi clarifié, est froid, on y ajoute 4 grammes de potasse caustique et 30 grammes de chloroforme par litre; on agite le tout pendant une minute et on l'abandonne au repos. Au bout d'une demi-heure, le chloroforme chargé d'atropine est déposé, ayant l'aspect d'une huile verdâtre;

on décante le liquide surnageant, qui est remplacé par un peu d'eau ; celle-ci est décantée à son tour, et l'on continue le lavage jusqu'à ce que l'eau sorte limpide. On recueille alors la solution chloroformique dans une petite cornue tubulée ; on distille au bain-marie jusqu'à ce que tout le chloroforme soit passé dans le récipient. Le résidu de la cornue est repris par un peu d'eau acidulée d'acide sulfurique, qui dissout l'atropine en laissant une matière résinoïde verte ; la solution filtrée passe incolore. Il suffit, pour avoir l'atropine à l'état de pureté, de verser dans la dissolution un léger excès de cabonate de potasse, de recueillir le précipité et de le dissoudre dans l'alcool rectifié. Cette solution donne, par son évaporation spontanée, de beaux groupes de cristaux aiguillés d'atropine.

A défaut de plante fraiche, on peut se servir de l'extrait officinal bien préparé : 30 grammes d'extrait de belladone obtenus avec le suc dépuré de cette plante, ont été dissous dans 100 grammes d'eau distillée ; à la solution, filtrée, on a ajouté 2 grammes de potasse caustique et 15 grammes de chloroforme. Après avoir agité le mélange une minute et laissé en repos pendant une demi-heure, le chloroforme chargé d'atropine était déposé, le liquide surnageant a été décanté et remplacé par de l'eau, qui a été renouvelée trois fois ; la solution chloroformique, recueillie sur un verre de montre, pesait 11 grammes (c'est donc 4 grammes de chloroforme perdus pendant les manipulations). Cette solution, abandonnée à l'air libre, s'est rapidement évaporée, laissant une masse cristalline verdâtre formée presque entièrement par de l'atropine ; reprise par de l'eau acidulée d'acide sulfurique, cette masse, précipitée de nouveau par une solution de carbonate de potasse, a donné un précipité qui, recueilli, pesait 16 centigrammes. Il était entièrement soluble dans l'alcool rectifié, et a fourni, en s'évaporant spontanément, de belles aiguilles d'atropine.

Je crois ce mode de traitement de la belladone suscep-



tible de se généraliser, et de s'appliquer à beaucoup d'autres substances renfermant des alcalis organiques ; s'il ne devient pas un moyen économique de préparation de ces produits, du moins servira-t-il, dans quelques cas, à estimer promptement la richesse de certains produits commerciaux.

Dans une prochaine communication, j'indiquerai le moyen de doser promptement et commercialement les alcaloïdes des quinquinas, en agissant sur une très-petite quantité d'écorces.

Je démontrerai aussi qu'à l'aide du chloroforme, on peut déceler des traces d'iode, et j'indiquerai les avantages que ce moyen offre sur les essais par l'amidon.

Ce premier travail développe et confirme l'un des faits énoncés dans un *paquet cacheté* que j'ai adressé à l'Académie le 20 mai 1848, et dont elle a bien voulu accepter le dépôt.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — SEPTEMBRE 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL à MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	766,47	+14,3		766,78	+17,6		766,58	+17,4		767,50	+14,7		+18,0	+ 9,7	Éclaircies............	N. O.
2	768,47	+14,0		767,67	+18,8		766,74	+20,8		766,08	+14,7		+20,9	+10,7	Vapeurs épaisses.....	O. N. O.
3	764,18	+17,4		762,97	+20,9		761,40	+21,8		760,88	+16,9		+22,9	+10,7	Nuageux..............	O.
4	761,84	+14,0		762,15	+16,7		762,00	+18,0		763, 7	+13,3		+18,2	+11,7	Couvert...............	N. N. E. fort
5	764,58	+12,7		764,24	+14,9		763,70	+15,9		764,20	+13,2		+16,7	+ 7,5	Très-nuageux.........	N. N. E.
6	764,11	+10,7		763,57	+15,5		763,25	+14,6		764,32	+11,9		+15,5	+ 7,6	Couvert...............	N. N. O.
7	765,87	+12,4		765,52	+15,2		765,03	+16,3		765,69	+12,5		+16,9	+ 7,5	Nuageux..............	N.
8	766,70	+12,4		765,97	+15,8		764,93	+16,6		765,78	+12,4		+16,7	+ 8,5	Très-nuageux.........	N. N. E.
9	765,58	+13,0		764,98	+15,4		764,21	+15,0		764,33	+12,7		+16,9	+ 7,2	Beau..................	N.
10	764,52	+13,3		763,95	+17,1		763,18	+18,7		763,02	+14,1		+18,8	+ 9,4	Très-nuageux.........	N. E.
11	762,88	+16,0		762,32	+18,3		761,45	+18,7		761.70	+14,0		+19,5	+ 8,7	Nuageux..............	N. E.
12	762,00	+14,6		761,05	+17,6		760,81	+18,1		760,45	+13,8		+18,6	+ 9,0	Beau..................	E.
13	761,17	+12,8		760,47	+16,3		759,97	+17,4		760,62	+12,4		+17,7	+ 8,5	Beau..................	N. E.
14	760,84	+13,6		760,37	+16,6		759,55	+17,8		760.09	+13,6		+17,4	+ 7,9	Beau..................	E.
15	761,26	+15,9		760,86	+17,8		759,94	+18,6		760,68	+14,0		+19,0	+ 8,8	Beau..................	E. N. E. fort
16	760,62	+14,0		760,24	+16,6		759,49	+18,5		760,04	+15,2		+18,8	+ 8,8	Beau..................	N. E. fort.
17	760,87	+14,3		760,42	+18,4		759,62	+19,4		759.84	+14,2		+19,5	+ 9,5	Beau..................	E.
18	757,62	+10,2		756,82	+13,4		755,23	+17,3		754,57	+10,8		+17,5	+ 9,3	Brouillard............	N.
19	753,64	+13,6		752,70	+20,4		751,50	+20,2		750.52	+14,7		+20,6	+ 5,6	Couvert...............	S. E.
20	749,87	+17,8		748,89	+19,6		747,55	+20,9		747,71	+16,0		+21,6	+ 7,7	Couvert...............	S. S. E.
21	753,08	+16,9		753,60	+18,7		753,74	+18,8		755,46	+13,2		+19,0	+ 8,5	Très-nuageux.........	S. O.
22	757,03	+15,0		756,76	+18,8		755,51	+19,6		755,25	+15,5		+19,9	+ 9,8	Couvert...............	S.
23	752,41	+16,6		752,00	+18,8		751,41	+19,6		751.80	+13,9		+20,4	+13,1	Couvert...............	S.
24	751,62	+15,7		751,48	+18,8		750,91	+20,7		751.47	+16,2		+20,9	+11,3	Couvert...............	S. S. E.
25	752,92	+15,2		753,64	+17,4		753,47	+18,0		755,56	+14,5		+18,7	+13,2	Couvert...............	O.
26	756,37	+14.6		755,80	+18,9		755,33	+19,0		755.24	+15,4		+19,7	+ 9,7	Nuageux..............	S.
27	757,60	+15,5		757,74	+17,8		757 42	+17,4		757,81	+12,7		+19,0	+11,2	Très-nuageux.........	S. O.
28	754,53	+16,1		755,70	+13,8		756,11	+16,5		756,83	+12,6		+16,9	+12,0	Pluie..................	O.
29	757,54	+12,4		756,38	+14,8		752,87	+12,3		747,05	+15,0		+14,9	+ 9,6	Pluie..................	S.
30	745,70	+13,4		746,55	+15,6		746,17	+15,4		744,57	+10,6		+16,0	+11,0	Nuageux..............	O. fort.
1	765.33	+13,4		764,78	+16,8		764,10	+17,5		764,34	+13,6		+18,2	+ 9,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	759,08	+14,3		758,41	+17,5		757,51	+18,7		757,62	+13,9		+19,0	+ 8,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,300
3	753,88	+15,1		753,96	+17,3		753,34	+17,7		753,10	+14,0		+18,5	+10,9	... Moy. du 21 au 30	Terr. 2,930
	759,43	+14,3		759,08	+17,2		758,32	+18,0		758,42	+13,8		+18,6	+ 9,8	... Moyenne du mois......	+ 14°,2

MÉMOIRE SUR LA POSITION DES NŒUDS DANS LES LAMES QUI VIBRENT TRANSVERSALEMENT;

Par M. J. LISSAJOUS,
Ancien élève de l'École Normale, agrégé de l'Université.

La question des lames vibrantes a été traitée à fond par les analystes, et les résultats du calcul ont été tous vérifiés par l'expérience. Il est cependant un point qui a moins attiré l'attention des mathématiciens et des expérimentateurs, c'est la détermination exacte de la position des nœuds qui correspondent aux divers harmoniques que la lame peut produire (1).

Occupé depuis longtemps à des recherches sur les vibrations des plaques carrées, j'ai été détourné du sujet que j'avais primitivement abordé, par la nécessité d'expliquer certaines anomalies qui m'arrêtaient dans ce travail. J'ai été amené, par suite, à entreprendre des expériences analogues sur les lames vibrantes, ce qui m'a permis, tout à la fois, de me rendre compte des difficultés qui m'avaient embarrassé, et de constater quelques faits nouveaux.

Lorsqu'une lame vibre transversalement, six cas distincts peuvent se présenter, suivant les conditions auxquelles les extrémités de la lame sont assujetties :

1°. La lame est libre aux deux extrémités;

2°. La lame est encastrée aux deux extrémités;

3°. La lame est libre à une extrémité, encastrée à l'autre;

4°. La lame est libre à une extrémité, appuyée à l'autre;

(1) M. Strehlke, dans un beau travail dont j'ai eu connaissance après avoir terminé mes recherches, s'est occupé du cas de la lame libre aux deux bouts, qu'il a traité complétement. Les résultats que je publie aujourd'hui s'accordent avec ceux dont cet habile expérimentateur a donné le détail dans les *Annales de Poggendorff*, tomes XXVII et XXVIII. Du reste, les autres cas sont ceux qui offrent les plus grandes difficultés expérimentales; et il était nécessaire de les traiter avec soin pour arriver aux analogies importantes qui résultent de leur comparaison.

5°. La lame est encastrée à une extrémité, appuyée à l'autre ;

6°. La lame est appuyée aux deux extrémités.

L'ordre dans lequel nous rangeons ici ces différents cas est celui qui fait le mieux ressortir les analogies que nous voulons mettre en évidence dans la suite de ce travail.

PREMIER CAS. — *Lame libre à ses deux extrémités.*

Pour éviter, autant que possible, l'influence que les supports pouvaient exercer sur le mouvement de la lame, j'ai eu soin de la poser sur des morceaux de liége taillés en biseau, et fixés à de lourdes masses de plomb ; je me mettais ainsi à l'abri des communications de mouvement.

J'ai dû d'abord examiner si les nœuds occupaient toujours la même place lorsque la lame rendait le même son ; à cet effet, j'ai pris une lame de laiton divisée en millimètres, et étalonnée à la longueur de 500 millimètres. Après avoir nettoyé sa surface, de façon à n'y laisser aucune trace d'humidité ni de matières grasses, je l'ai saupoudrée très-légèrement de sable bien sec, et je l'ai attaquée avec l'archet par une de ses extrémités ; aussitôt le son s'est produit, et les lignes nodales se sont tracées à la surface de la lame, avec la netteté d'un trait de plume : ce qui m'a permis de constater leur position sans me tromper de plus de $\frac{1}{5}$ de millimètre. J'ai reconnu ainsi qu'il arrivait souvent que les supports étaient à plus de 1 centimètre des nœuds ; je les ramenais alors sous les lignes nodales les plus voisines ; je faisais de nouveau vibrer la lame, le même harmonique se reproduisait, et les nœuds n'avaient pas varié de $\frac{1}{5}$ de millimètre. J'ai répété cette expérience un grand nombre de fois et sur des harmoniques différents ; elle a toujours réussi. Je suis arrivé ainsi à reconnaître la fixité des nœuds, et à me convaincre que les supports avaient moins pour effet de déterminer la production d'un nœud dans le point qu'ils soutenaient, que d'y empêcher la formation d'un ventre ; ce qui avait pour résultat définitif de placer la

lame dans les conditions les plus favorables à la production de tel ou tel harmonique. Néanmoins, pour que les vibrations de la lame s'exécutassent en toute liberté, j'avais toujours soin de ramener les supports sous les nœuds; le son sortait alors plus nettement, la lame vibrait dès le premier coup d'archet, sans qu'aucun harmonique secondaire vînt troubler la pureté du son principal.

C'est en opérant de cette manière que j'ai constaté les résultats suivants :

Dans une lame qui rend un harmonique correspondant à cinq nœuds au moins, la distance entre deux nœuds consécutifs est la même, quels que soient les nœuds que l'on considère; il n'y a d'exception que pour les nœuds extrêmes, et la distance de chacun d'eux au nœud le plus voisin est toujours, à très-peu près, les $\frac{10}{11}$ de la distance entre deux nœuds consécutifs pris dans la partie intermédiaire de la lame. Ces relations entre les divers internœuds sont les mêmes, quel que soit l'harmonique que l'on considère (1).

Il y a de même un rapport constant entre la distance du dernier ou du premier nœud à l'extrémité la plus rapprochée de la lame, et l'un quelconque des internœuds intermédiaires. Ce rapport est également indépendant de l'harmonique considéré.

Ces résultats ont été vérifiés sur une lame d'acier de 500 millimètres de longueur et 2 millimètres d'épaisseur, depuis le 4ᵉ harmonique jusqu'au 13ᵉ; sur une lame de laiton de 998 millimètres de longueur, depuis le 7ᵉ jusqu'au 10ᵉ; sur une lame de laiton de 499 millimètres de longueur sur $4^{mm},5$ d'épaisseur, du 4ᵉ au 8ᵉ; sur une lame de cuivre de $1^{m},504$ de longueur, depuis le 13ᵉ harmonique jusqu'au 26ᵉ.

(1) Ce rapport varie entre $\frac{9}{10}$ et $\frac{11}{12}$. Il est du reste très-difficile de répondre d'une grande exactitude sur la mesure de la distance qui sépare le dernier nœud de l'extrémité de la lame; les erreurs ont alors une influence d'autant plus grande qu'elles portent sur le plus petit des intervalles que l'on a à mesurer.

Les mesures ont été prises, tantôt à l'aide d'un compas, tantôt à l'aide d'un double décimètre divisé avec soin. Enfin, je les ai vérifiés avec grande précision sur une lame de laiton de 500 millimètres, portant sur sa surface des divisions millimétriques très-fines.

Les faits ci-dessus énoncés sont donc indépendants de la longueur de la lame, de son épaisseur, de sa nature. J'ai d'autant plus de confiance dans leur exactitude, que j'en ai trouvé la confirmation analytique dans les équations qui peuvent servir à trouver la position des nœuds d'une lame vibrante; équations qu'Euler a données, sans les résoudre, dans les Actes de l'Académie de Saint-Pétersbourg, pour l'année 1779.

Cet habile analyste a examiné, avec beaucoup de détails, tout ce qui était relatif à la production des sons dans les lames vibrantes, mais il ne s'est pas occupé de la position des nœuds; il a seulement donné les équations qui pouvaient servir à les déterminer, sans remarquer que ces équations se simplifiaient beaucoup par la suppression de certains termes tout à fait négligeables, et pouvaient alors facilement se résoudre.

En effet, soit EF une lame dont la longueur est exprimée par a, soit S la distance d'un point quelconque de la lame à l'extrémité E, soit k la longueur du pendule simple qui vibrerait comme la lame; Euler pose

$$f = \sqrt[4]{bc^2k} \quad \text{et} \quad \frac{a}{f} = \omega,$$

équation dans laquelle c représente l'épaisseur de la lame et b un coefficient qui dépend de la nature de la lame.

Les nombres de vibrations sont entre eux en raison inverse des valeurs que prend $\sqrt[2]{k}$, toutes choses égales d'ailleurs; par suite, ils sont inversement proportionnels à f^2, et enfin en raison directe des diverses valeurs que prend ω^2.

Si nous désignons par S la distance d'un nœud à l'extrémité E de la lame, et si nous posons $u = \frac{S}{a}$, nous aurons.

pour déterminer les nœuds, les deux équations suivantes :

$$(1) \qquad \cos\omega = \frac{2}{e^{\omega}+e^{-\omega}},$$

$$(2) \qquad e^{\omega u} \mp e^{\omega(1-u)} + (1 \pm e^{\omega}) \sin \omega u + (1 \mp e^{\omega}) \cos \omega u = 0.$$

La première équation nous donnera, pour ω, une série de valeurs correspondant chacune à l'un des harmoniques de la lame. Chacune de ces valeurs devra être substituée dans l'équation (2), qui donnera alors, dans chaque cas, une série de valeurs pour la quantité u, correspondant chacune à l'un des nœuds de l'harmonique que l'on considère.

L'équation (1) peut se résoudre par approximation, et donne alors pour ω les valeurs

$$\frac{3\pi}{2}, \quad \frac{5\pi}{2}, \quad \frac{7\pi}{2}, \ldots, \quad \frac{(2K+1)\pi}{2},$$

K étant un nombre entier quelconque, par suite $\cos\omega = 0$ et $\sin\omega = \pm 1$; quant à l'équation (2), on doit ne garder que le signe supérieur lorsque $\sin\omega$ est positif, c'est-à-dire lorsque K est pair, et le signe inférieur lorsque K est impair.

Telles sont les indications données par Euler ; il restait à trouver les racines de l'équation (2). Or, de cette équation on tire

$$\sin\omega u - \cos\omega u$$

$$= \frac{-e^{\omega u} \pm e^{\omega(1-u)}}{1 \pm e^{\omega}} - \frac{2\cos\omega u}{1 \pm e^{\omega}}$$

$$= \frac{e^{-\omega u} \mp e^{-\omega(1-u)}}{1 \pm e^{-\omega}} \mp \frac{2e^{-\omega}\cos\omega u}{1 \pm e^{-\omega}}$$

$$= \left[e^{-\omega u} \mp e^{-\omega(1-u)} \mp 2e^{-\omega}\cos\omega u\right]\left[1 \mp e^{-\omega} + e^{-2\omega} \mp e^{-3\omega} + \ldots\right].$$

Or on peut, dans la série qui est en facteur, négliger tous les termes, à l'exception du premier ; car, dans le cas où il y a quatre nœuds seulement,

$$e^{-\omega} = e^{-\frac{7\pi}{2}} = 0,0001678.$$

L'erreur commise est donc plus petite que 0,000 1678 quand on prend le signe supérieur, et que 0,000 18 quand on prend le signe inférieur. Cette erreur devient inappréciable pour des valeurs plus élevées de ω; quant au terme $2e^{-\omega}\cos\omega u$, en y supposant que le cosinus ait sa valeur maximum 1, il ne dépasserait pas 0,000 34.

Notre équation se réduit donc, en négligeant également $2e^{-\omega}\cos\omega u$, à

$$\sin\omega u - \cos\omega u = e^{-\omega u} \mp e^{-\omega(1-u)}.$$

Nous pouvons nous faire une idée approchée de la valeur des diverses racines, en construisant les deux courbes

$$y = \sin\omega u - \cos\omega u,$$
$$y = e^{-\omega u} - e^{-\omega(1-u)},$$

lorsque K est pair, et les courbes

$$y = \sin\omega u - \cos\omega u,$$
$$y = e^{-\omega u} + e^{-\omega(1-u)},$$

lorsque K est impair.

(Il est bien entendu que, dans ces équations, ωu représente l'abscisse et y l'ordonnée.)

Les valeurs de ωu qui correspondent aux divers nœuds seront donc les abscisses des points d'intersection, compris entre les limites $\omega u = 0$ et $\omega u = \frac{(2K+1)\pi}{2}$, car la première donne $u = 0$, d'où $S = 0$, et la deuxième $u = 1$, d'où $S = a$; ces valeurs correspondent donc aux limites mêmes de la lame.

Les *fig.* 1 et 2, *Pl. III,* nous font voir que les valeurs de ωu sont, lorsque K est pair,

$$\left(\frac{\pi}{4} + \delta_1\right),\quad \left(\frac{5\pi}{4} - \delta_2\right),\quad \left(\frac{9\pi}{4} + \delta_3\right),\ldots,$$
$$\left[\frac{(2K+1)\pi}{2} - \frac{5\pi}{4} + \delta_{n-1}\right],\quad \left[\frac{(2K+1)\pi}{2} - \frac{\pi}{4} - \delta_n\right],$$

et que, lorsque K est impair, les valeurs de ωu sont

$$\left(\frac{\pi}{4}+\delta'_1\right),\quad \left(\frac{5\pi}{4}-\delta'_2\right),\ldots,$$
$$\left[\frac{(2K+1)\pi}{2}-\frac{5\pi}{4}+\delta'_{n-1}\right],\quad \left[\frac{(2K+1)\pi}{2}-\frac{\pi}{4}-\delta'_n\right].$$

Nous allons faire voir que $\delta_2, \delta_3, \ldots, \delta_{n-1}$ et $\delta'_2, \delta'_3, \ldots, \delta'_{n-1}$ sont sensiblement nuls, et que les quantités δ_1, δ'_1, δ_n, δ'_n peuvent être considérées comme égales.

En effet, quand on donne à ωu la valeur $\frac{5\pi}{4}$, le premier terme exponentiel $e^{-\omega u}$ se réduit à 0,01970. Quant au second terme $e^{-\omega(1-u)}$, il dépend de la valeur donnée à ω dans le cas particulier dont on s'occupe. Du reste, il ne peut pas être supérieur au premier terme, et même, si le nombre de nœuds est de quatre seulement, sa valeur se réduit à 0,003 464; elle sera plus petite encore si le nombre des nœuds est plus considérable. Nous pouvons donc considérer les quantités $e^{-\omega u}+e^{-\omega(1-u)}$ et $e^{-\omega u}-e^{-\omega(1-u)}$, comme négligeables, lorsque ωu est compris entre $\frac{5\pi}{4}$ et $\left[\frac{(2K+1)\pi}{2}-\frac{5\pi}{4}\right]$.

Les nœuds intermédiaires se déduiront donc de l'équation

$$\sin\omega u-\cos\omega u=0,$$

en prenant les valeurs de ωu comprises entre $\frac{5\pi}{4}$ et $\left[\frac{(2K+1)\pi}{2}-\frac{5\pi}{4}\right]$. La différence entre deux valeurs successives de ωu est π; de sorte que si nous appelons u_p, u_{p+1} les valeurs correspondantes de la quantité u, on a

$$u_{p+1}-u_p=\frac{\pi}{\omega}=\frac{\pi}{(2K+1)\frac{\pi}{2}}=\frac{2}{2K+1}.$$

Mais, d'après les *fig.* 1 et 2, le nombre n des nœuds est égal à $K + 1$; donc la distance entre deux nœuds consécutifs, pris dans la partie intermédiaire de la lame, sera donnée par la relation

$$u_{p+1} - u_p = \frac{2}{2n - 1},$$

n étant le nombre des nœuds.

On tire de là,

$$\frac{S_{p+1} - S_p}{a} = \frac{2}{2n - 1},$$

ou, en appelant D la distance constante entre deux nœuds consécutifs, parmi lesquels ne se trouve ni le premier ni le dernier nœud,

$$D = \frac{2a}{2n - 1}.$$

Nous reconnaissons donc que l'analyse confirme l'un des faits que nous avions observés expérimentalement ; elle nous donne, en outre, pour déterminer la distance entre deux nœuds consécutifs, pris au milieu de la lame, une formule que l'expérience vérifie, comme on le voit par le tableau suivant.

Quoique l'observation directe ne fournisse pas les centièmes de millimètres, nous avons cru devoir les indiquer ; en effet, les nombres relatés dans le tableau sont obtenus en prenant la distance de deux nœuds non contigus, et divisant cette distance par le nombre d'internœuds : le résultat moyen que l'on obtient ainsi est donc d'autant plus exact, que le nombre d'internœuds est plus grand.

Expériences faites sur une lame de laiton de 500 millimètres de longueur.

NOMBRE des nœuds.	D		DIFFÉRENCE.
	Valeur calculée.	Valeur observée.	
5	111,11	111,65	— 0,54
6	90,90	91,00	— 0,10
7	76,92	76,90	— 0,02
8	66,66	66,66	0,00
9	58,82	58,83	— 0,01
10	52,63	52,64	+ 0,01
11	47,61	47,66	+ 0,05
12	43,47	43,47	0,00
13	40,00	40,01	+ 0,01
14	37,03	37,07	+ 0,04

La valeur de ωu, qui correspond au deuxième nœud, est

$$\frac{5\pi}{4};$$

donc

$$u_2 = \frac{5\pi}{4} : \frac{(2K+1)\pi}{2} = \frac{}{4n-2},$$

donc

$$S_2 = \frac{5a}{4n-2},$$

et, à cause de la disposition symétrique des nœuds,

$$a - S_{n-1} = \frac{5a}{4n-2}.$$

Les expériences faites sur la lame précédemment citée vérifient cette formule, comme le prouve le tableau suivant :

LAME DE 500mm.	$S_2 = a - S_{n-1}$.		
NOMBRE des nœuds.	Valeur de S_2 calculée.	Valeur de S_2 observée.	Valeur de $a - S_{n-1}$ observée.
5	138,8	138,1	138,6
6	113,6	113,0	113,0
7	96,1	95,8	95,8
8	83,3	83,0	83,2
9	73,5	73,1	73,2
10	65,7	65,4	65,5
11	59,5	59,2	59,2
12	54,3	54,0	54,0
13	50,0	49,7	49,9
14	46,2	46,1	46,0

Occupons-nous actuellement de la position du premier et du dernier nœud. Le premier sera donné par l'équation

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u},$$

le dernier, par l'équation

$$\sin \omega u - \cos \omega u = \mp e^{-\omega(1-u)},$$

qui se déduisent de l'équation

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u} \mp e^{-\omega(1-u)},$$

lorsqu'on néglige celui des deux termes exponentiels qui n'influe pas sur la valeur de ωu correspondant au nœud cherché. Du reste, l'équation qui donne le dernier nœud se ramène facilement à celle qui donne le premier. En effet, si nous appelons $\omega u'$ la distance du dernier nœud à l'extrémité voisine de la lame, nous aurons

$$\omega u' = \omega - \omega u.$$

Tirons de là la valeur de ωu, et substituons-la dans l'équation qui donne le dernier nœud; il viendra alors, toutes réductions faites,

$$\sin \omega u' - \cos \omega u' = e^{-\omega u'};$$

donc le premier et le dernier nœud sont à égale distance des extrémités correspondantes de la lame.

Pour obtenir la valeur de ωu qui correspond au premier

nœud, il faut résoudre l'équation

$$\sin \omega u - \cos \omega u = e^{-\omega u}.$$

Or nous savons déjà que

$$\omega u = \frac{\pi}{4} + \delta;$$

donc

$$\sqrt{2} \sin \delta = e^{-\left(\frac{\pi}{4} + \delta\right)}.$$

Cette équation se résout par la méthode des approximations successives, en observant que l'on doit toujours prendre pour δ le plus petit arc correspondant au sinus donné par la résolution de l'équation. On arrive ainsi, après plusieurs substitutions, à $\delta = 14° 28'$, valeur approchée à moins de 2 minutes; donc $\omega u = 0{,}3304\,\pi$, à une unité près du dernier ordre. Comme, d'ailleurs, $\omega = (2n - 1)\pi$, et que

$$u = \frac{S}{a}, \quad S_1 = \frac{0{,}6608\,a}{2n - 1}.$$

Cette formule, appliquée à une lame de 500 millimètres de longueur, donne, à très-peu près, les nombres fournis par l'expérience, comme on le voit dans le tableau suivant :

LAME DE 500mm.	$S_1 = S_n$.		
NOMBRE des nœuds.	Valeur de S_1 calculée.	Valeur de S_1 observée.	Valeur de $a - S$ observée.
5	36,4	36,8	36,9
6	30,0	30,0	30,0
7	25,4	25,5	25,5
8	22,0	22,2	22,2
9	19,4	19,6	19,6
10	17,3	17,5	17,6
11	15,7	15,8	16,0
12	14,3	14,4	14,6
13	13,2	13,4	13,4
14	12,2	12,3	12,4

Nous avons

$$S_1 = \frac{0,6608\,a}{2n-1}, \quad S_2 = \frac{5a}{2(2n-1)};$$

donc

$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{1,3216}{5} = 0,26432.$$

Nous voyons donc que le rapport $\frac{S_1}{S_2}$ est constant, *quelle que soit la lame et quel que soit l'harmonique que l'on considère.*

Connaissant S_1, S_2 et D, on peut calculer $\frac{S_2 - S_1}{D}$; on trouve ainsi 0,9196 : ce qui confirme ce que nous avons dit, en commençant, à savoir, que le premier et le dernier internœud sont plus courts que les autres d'environ un dixième, *quelle que soit la lame et quel que soit l'harmonique considéré.*

Résumons tout ce que nous avons dit sur la lame libre à ses deux extrémités.

Dans une lame ainsi disposée :

1°. Les nœuds intermédiaires sont équidistants ;

2°. Le premier et le dernier nœud sont à une distance du second et de l'avant-dernier nœud plus petite de 0,92 que la distance entre deux nœuds intermédiaires qui se suivent ;

3°. La distance du nœud le plus voisin de chaque extrémité à cette extrémité même est les 0,264 de la distance du nœud suivant au même point ;

4°. La distance du nœud le plus voisin de l'extrémité à cette extrémité même est donnée par la formule

$$\frac{0,6608\,a}{2n-1};$$

la distance du nœud suivant au même point, par la formule

$$\frac{5a}{4n-2},$$

et la distance entre deux nœuds consécutifs, pris dans le milieu de la lame, par la formule

$$\frac{2a}{2n-1}.$$

Ces résultats sont vrais, quelle que soit la longueur de la lame, quelle que soit son épaisseur, et quel que soit l'harmonique que l'on considère.

Deuxième cas. — *La lame est fixée à ses deux extrémités.*

On se sert ordinairement, pour fixer la lame à chaque extrémité, d'un étau très-lourd dont les mâchoires sont disposées de façon à presser dans le sens vertical. Or, quelque bien fait que soit un étau, il ne peut serrer la lame uniformément, de façon à assurer l'immobilité de la partie serrée, sans qu'en même temps il exerce sur elle une certaine pression qui doit altérer son mouvement. On peut, il est vrai, atténuer cet inconvénient par l'emploi de mâchoires en plomb qui, par la pression, se moulent sur la lame, et la serrent plus uniformément; mais ces mâchoires, en raison même de leur mollesse, doivent laisser à la lame une certaine liberté près de leur bord, ce qui empêche de dire au juste où se trouve la limite de la partie fixée : on est donc entraîné à serrer davantage, et le plomb agit alors comme un métal dur. Ces inconvénients, particuliers à chaque étau, se compliquent encore des difficultés qui résultent de leur emploi simultané. Comment, en effet, serrer une lame dans deux étaux à la fois, sans qu'elle éprouve une traction ou une pression dans le sens de sa longueur?

Tels sont lès écueils que j'ai cherché à éviter par le procédé suivant, auquel je suis arrivé après de longs essais :

J'ai pris une lame de laiton de 1 mètre de longueur, et j'ai fait souder sur chacune de ses faces deux masses de laiton pesant chacune $1^{kil},5$; ces masses avaient la forme de parallélipipèdes rectangles : leur hauteur était de 55 millimètres,

leur largeur de 25 millimètres, leur longueur de 125 millimètres; elles avaient été dressées avec soin, puis fixées à la lame avec des vis et des goupilles, et enfin soudées à l'étain; elles maintenaient ainsi la lame dans une étendue d'environ 125 millimètres à partir de chaque extrémité, de façon à assurer l'inflexibilité de la partie encastrée, sans cependant la presser. La longueur de la lame était ainsi réduite à 752 millimètres.

La *fig.* 3 représente cette disposition. Les masses extrêmes reposaient sur un support bien dressé et échancré de façon que l'archet pût agir librement sur les parties intermédiaires. J'avais eu seulement la précaution de coller du drap sous chaque masse pour amortir les vibrations qui auraient pu se communiquer aux supports. Cette disposition avait l'avantage de ne pas exercer sur la lame une traction ou une pression également préjudiciables. Je pus le reconnaître aisément à la facilité avec laquelle la lame vibrait, et à la pureté du son produit. Du reste, les masses extrêmes étaient si peu influencées par les mouvements de la lame, que le sable projeté à leur surface se déplaçait à chaque coup d'archet d'une quantité très-faible, sans jamais s'accumuler dans un point plutôt que dans un autre. Les lignes nodales se produisaient avec la même netteté que dans le cas précédent, et je mesurais leur distance avec un double décimètre divisé que j'avais vérifié à l'avance. Je ne pouvais guère me tromper par ce moyen de plus d'un quart de millimètre.

J'ai reconnu que, sur une lame ainsi disposée, les nœuds occupaient la même place que sur une lame libre de même longueur; avec cette seule différence, que le premier et le dernier nœud avaient été déplacés, et s'étaient reportés aux extrémités mêmes de la lame. Les formules données dans le cas précédent pour S_1, S_{n-1} et D, doivent donc s'appliquer également à celui-ci. C'est, du reste, ce que l'on voit par le tableau suivant :



NOMBRE des nœuds.	$S_2 = a,\ S_{n-1} = \frac{3a}{4n-2}$.			$D = \frac{2a}{2n-1}$.	
	S_2 calculé.	S_2 observé.	S_{n-1} observé.	Calculé.	Observé.
6	170,9	172,0	171,3	136,7	136,2
7	144,6	144,9	145,5	115,6	115,4
8	125,3	125,0	126,0	100,2	100,2
9	110,5	110,0	111,0	88,4	88,5
10	98,9	98,5	99,0	79,1	79,2
11	89,5	88,7	89,5	71,6	71,7
12	81,7	81,0	81,7	65,5	65,4
13	75,2	74,2	74,8	60,1	60,3
14	69,6	68,5	69,0	55,6	55,8
15	64,8	64,5	63,5	51,8	52,0
16	"	"	"	"	"
17	56,9	55,9	56,2	42,9	42,9

Les résultats qui précèdent peuvent être démontrés analytiquement; on a, en effet, d'après Euler, en adoptant les mêmes notations que précédemment :

$$(1) \qquad \cos\omega = \frac{2}{e^{\omega} + e^{-\omega}},$$

d'où l'on tire pour ω les valeurs $\frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \ldots, \frac{(2K+1)\pi}{2}$,

$$(2) \qquad e^{\omega u} \mp e^{\omega(1-u)} - (1 \pm e^{\omega}) \sin\omega u - (1 \mp e^{\omega}) \cos\omega u = 0.$$

La méthode employée dans le cas précédent s'applique ici avec la même approximation.

Nous obtiendrons donc de la même manière l'équation suivante :

$$\sin\omega u - \cos\omega u = - e^{-\omega u} \pm e^{-(1-u)\omega},$$

dans laquelle le signe supérieur correspond au cas où $\sin\omega$ est positif, c'est-à-dire où K est pair, et le signe supérieur au cas où K est impair.

Le même procédé graphique nous conduit à reconnaître que les valeurs de ωu, qui satisfont à l'équation (2), sont :

$$o, \quad \left(\frac{5\pi}{4}+\delta_1\right), \quad \left(\frac{9\pi}{4}-\delta_2\right),\ldots,$$
$$\left(\omega-\frac{9\pi}{4}+\delta_2\right), \quad \left(\omega-\frac{5\pi}{4}-\delta_1\right), \quad \omega.$$

On démontre, comme précédemment, que δ_2 est très-petit, δ_3 encore plus, et qu'on peut, sans erreur sensible, considérer les valeurs de ωu comme égales à o, $\frac{5\pi}{4}$, $\frac{9\pi}{4}$, etc., valeurs qui correspondent aux nœuds de la lame libre, à l'exception de la première et de la dernière.

Troisième cas. — *La lame est libre à une extrémité et fixée à l'autre.*

Les expériences se font comme dans le cas précédent; seulement il n'y a qu'une extrémité de la lame encastrée, l'autre extrémité est libre, et l'on soutient la lame en un point intermédiaire à l'aide d'un chevalet de liége fixé sur une lourde masse de plomb. On peut alors attaquer l'extrémité libre avec l'archet, et le son sort avec la plus grande facilité si le chevalet est placé sous un nœud. On reconnaît ainsi que les nœuds intermédiaires sont placés comme dans les deux cas précédents; seulement les nœuds extrêmes sont : l'un à l'extrémité fixée, l'autre à une distance de l'extrémité libre égale à celle qui le séparerait de cette même extrémité sur une lame entièrement libre et de même longueur.

Nous avons donc, comme dans les cas précédents :

$$S_1=\frac{0{,}6608\,a}{2n-1}, \quad S_2=a_n-S_{n-1}=\frac{5a}{4n-2}, \quad D=\frac{2a}{2n-1}.$$

Le tableau suivant fait voir l'accord qui existe entre le calcul et l'observation :

NOMBRE des nœuds.	$a = 877^{mm}$.					D	
	S₁		S₂		$a - S_{n-1}$		
	calculé.	observé.	calculé.	observé.	observé.	calculé	obs.
7	44,5	45,0	168,6	168,5	168,5	134,9	135,0
8	38,6	39,0	146,1	147,5	147,0	116,9	117,2
9	34,0	34,0	128,9	129,5	128,5	103,1	103,1
10	30,4	31,0	115,1	115,5	114,5	92,3	92,2
11	27,5	27,8	104,4	103,5	103,0	83,5	83,8
12	25,1	25,4	95,3	95,0	95,0	76,4	76,4
13	23,2	23,5	87,7	87,5	87,5	70,1	70,2
14	21,4	21,5	81,3	81,0	81,0	64,9	65,0
15	19,9	20,4	75,8	75,3	75,3	60,4	60,5
16	18,6	19,0	70,7	70,0	70,0	56,6	56,4
17	17,5	17,5	66,4	65,8	65,8	53,1	53,2
18	16,5	16,5	62,6	62,3	61,8	50,1	50,2
19	15,6	16,0	59,2	58,8	58,5	47,4	47,4
20	14,8	14,5	56,2	55,8	55,8	44,9	45,0
21	14,1	14,0	53,4	52,6	52,6	42,7	42,8
22	13,4	13,5	50,9	50,3	50,1	40,7	40,8
23	12,8	12,8	48,7	48,0	47,6	38,9	39,0

Ces résultats, comme les précédents, sont confirmés par l'analyse ; en effet, dans le cas qui nous occupe, les formules données par Euler sont :

$$\cos\omega = \frac{-2}{e^{\omega} + e^{-\omega}}, \quad \text{d'où} \quad \omega = \frac{(2K+1)\pi}{2},$$

$$e^{\omega u} \pm e^{\omega(1-u)} + (1 \mp e^{\omega}) \sin\omega u + (1 \pm e^{\omega}) \cos\omega u = 0 ;$$

en résolvant par approximation, on trouve

$$\sin\omega u - \cos\omega u = e^{-\omega u} \pm e^{-(1-u)\omega}.$$

Le signe supérieur correspond toujours au cas où K est pair.

Si nous appliquons à cette équation le même mode de discussion que dans les deux cas précédents, nous recon-

naissons que dans la lame libre à un bout et fixée à l'autre, les nœuds intermédiaires qui étaient communs à la lame libre aux deux bouts et à la lame fixée aux deux extrémités conservent leur place, et les deux nœuds extrêmes sont placés, l'un comme dans la lame libre, l'autre comme dans la lame fixée.

Nous voyons par ce qui précède que les trois cas dont nous venons de parler se ramènent à un seul, celui de la lame libre aux deux extrémités. On peut de même y ramener les deux cas suivants, où la lame a l'une de ses extrémités libre ou fixée, l'autre étant simplement appuyée.

Il est, en effet, naturel d'assimiler l'extrémité appuyée à l'un des nœuds intermédiaires, et de considérer la lame comme vibrant de la même manière que l'une des moitiés d'une lame libre de longueur double dont les deux extrémités seraient libres ou fixées, et dans laquelle le nombre de nœuds serait égal à $2n - 1$.

Quatrième cas. — *La lame a l'une de ses extrémités libre et l'autre appuyée.*

D'après ce qui précède, si le nombre des nœuds est n, il faudra dans les formules relatives à la lame libre changer a en $2a$ et n en $2n - 1$; nous aurons alors pour la distance du premier nœud à l'extrémité de la lame :

$$S_1 = \frac{0,6608}{4n-3} \times 2a = \frac{1,3216\,a}{4n-3}, \quad S_2 = \frac{5a}{4n-1},$$

et enfin la distance entre deux nœuds consécutifs ne comprenant pas le nœud voisin de l'extrémité libre est donnée par la formule

$$D = \frac{4a}{4n-3}.$$

Ces formules, appliquées à une lame de 500 millimètres de longueur, donnent des résultats que l'expérience con-

firme. Du reste, ce genre d'expériences n'est pas sans difficulté. Il faudrait, en effet, pour que l'expérience se fît bien, que la section extrême de la lame pût pivoter librement autour d'une ligne située à égale distance de l'arête supérieure et de l'arête inférieure. Or cette condition est difficile à remplir dans la pratique. Si la lame est pressée fortement contre un corps dur, la section extrême est presque réduite à l'immobilité, et l'on se rapproche des conditions de la lame fixée. Si, au contraire, on presse la lame contre un corps mou, la lame vibre alors à peu près comme si l'extrémité, au lieu d'être appuyée, était tout à fait libre. Ainsi, lorsque je pressais une lame contre un mur en interposant un morceau de liége de 1 centimètre d'épaisseur, les nœuds se formaient sur cette lame à peu près à la même place que si elle eût été libre; seulement le nœud le plus voisin de l'extrémité appuyée était plus loin de cette extrémité même que le premier nœud ne l'était de l'extrémité libre : la différence ne dépassait pas 2 millimètres sur 20.

Je n'ai donc pu faire sortir de la lame que quelques harmoniques qui du reste vérifient assez bien les lois ci-dessus énoncées, comme on le voit dans le tableau suivant :

NOMBRE de nœuds.	S_1 calculé.	S_1 observé.	S_2 calculé.	S_2 observé.	D calculé.	D observé.
4	50,8	50,0	192,3	191,5	153,8	155,0
5	38,8	39,0	147,0	147,0	117,6	117,6
6	31,4	30,5	119,0	118,5	95,2	95,3

L'analyse confirme ce que nous avons dit plus haut; on a, en effet, dans le cas actuel,

$$(1)\qquad \tang \omega = \frac{e^{\omega} - e^{-\omega}}{e^{\omega} + e^{-\omega}}, \quad \text{d'où} \quad \omega = \frac{(4K+1)\pi}{4},$$

$$(2)\qquad e^{u\omega} - e^{\omega(2-u)} + (1 + e^{2\omega}) \sin u\omega + (1 - e^{2\omega}) \cos u\omega = 0.$$

La construction graphique donne comme précédemment $n = K + 1$.

Si nous remplaçons ω par sa valeur, il viendra

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} & e^{\frac{4K+1}{2}\pi\frac{u}{2}} - e^{\frac{4K+1}{2}\pi\left(1-\frac{u}{2}\right)} \\ & + \left(1 + e^{\frac{(4K+1)}{2}\pi}\right)\sin\frac{4K+1}{2}\pi\frac{u}{2} \\ & + \left(1 - e^{\frac{(4K+1)}{2}\pi}\right)\cos\frac{4K+1}{2}\pi\frac{u}{2} = 0. \end{aligned}\right.$$

si nous posons

$$\frac{u}{2} = u' \quad \text{et} \quad \frac{(4K+1)\pi}{2} = \omega',$$

l'équation (3) devient

$$e^{u'\omega'} - e^{\omega'(1-u')} + \left(1 + e^{\omega'}\right)\sin u'\omega' + \left(1 - e^{\omega'}\right)\cos u'\omega' = 0,$$

équation qui donne les nœuds dans une lame libre de longueur double lorsque ce nombre de nœuds est impair.

La position des nœuds dans la lame libre à un bout et appuyée par l'autre sera donc la même que dans une lame libre aux deux bouts et de longueur double qui aurait un nœud en son milieu.

Cinquième cas. — *La lame est fixée par une extrémité, appuyée par l'autre.*

Pour faire ces expériences, j'ai pris la lame qui m'avait déjà servi et qui était encastrée par une de ses extrémités; j'ai serré la masse placée à un bout dans un étau, et j'ai appuyé l'autre extrémité contre une masse de plomb serrée dans un autre étau. J'ai pu alors l'attaquer latéralement avec l'archet, et les différents sons sont sortis sans difficulté. Il fallait seulement prendre quelques précautions pour ne pas être gêné par les vibrations tournantes qui tendent toujours à se produire lorsque la lame est attaquée par côté.

Cette difficulté peut même arrêter tout à fait lorsque, par un hasard qui se présente quelquefois, les lignes nodales de l'harmonique que l'on veut produire se confondent avec les lignes nodales transversales qui correspondent à l'un des modes de vibrations tournantes. C'est ce qui m'est arrivé pour l'harmonique correspondant à seize nœuds.

Malgré cette lacune, les résultats obtenus ont confirmé l'opinion où j'étais à priori que les nœuds devaient être placés dans la lame fixée à un bout, appuyée à l'autre, comme dans une lame de longueur double fixée aux deux bouts, et dont le milieu eût été un nœud.

La position des nœuds s'obtient en effet à l'aide des formules

$$S_2 = \frac{5a}{4n-3}, \quad D = \frac{4a}{4n-3},$$

comme on peut le voir par le tableau suivant :

NOMBRE des nœuds.	LAME DE 877 MILLIMÈTRES DE LONGUEUR.			
	S_2 calculé.	S_2 observé.	D calculé.	D observé.
4	337,3	337,0	269,8	270,5
5	257,8	257,3	206,3	206,5
6	208,8	208,5	167,0	167,1
7	175,4	175,0	140,3	140,4
8	151,2	151,0	120,9	121,0
9	132,8	132,5	116,3	116,3
10	118,5	118,0	94,8	94,8
11	106,9	107,0	85,5	85,5
12	97,4	96,7	77,9	77,9
13	89,4	88,5	71,5	71,6
14	82,7	82,0	66,3	66,2
15	76,9	76,5	61,6	61,6
16	"	"	"	"
17	67,4	66,0	53,9	54,0
18	62,5	62,5	50,8	50,9

La distance de l'avant-dernier nœud à l'extrémité appuyée s'est toujours trouvée à très-peu près égale à la distance entre deux nœuds intermédiaires placés à la suite l'un de l'autre. Seulement j'ai eu occasion de constater de faibles différences, tantôt dans un sens, tantôt dans un autre, qui confirment ce que j'ai dit plus haut relativement à la difficulté qu'il y a d'appuyer convenablement l'extrémité de la lame. J'ai remarqué, en effet, que le dernier internœud était plus grand que les suivants d'une faible quantité quand la lame était pressée fortement contre la masse de plomb qui la maintenait, tandis que, dans d'autres expériences où la lame était simplement appuyée contre un mur et pressée avec moins de force, le dernier internœud était au contraire plus court que les autres.

Les résultats fournis par l'expérience dans le cas actuel sont confirmés par les formules déduites comme précédemment des équations d'Euler; on a, en effet,

$$\operatorname{tang} \omega = \frac{e^{\omega} - e^{-\omega}}{e^{\omega} + e^{-\omega}}$$

et

$$e^{\omega u} - e^{\omega(2-u)} - \left(1 + e^{2\omega}\right) \sin \omega u$$
$$- \left(1 - e^{2\omega}\right) \cos \omega u = 0.$$

Ces deux équations, traitées par les mêmes procédés que dans le cas précédent, conduisent à un résultat analogue, c'est-à-dire à l'équation qui donne les nœuds dans une lame de longueur $2a$ encastrée à ses deux extrémités, en supposant toujours que le milieu soit un nœud.

Sixième cas. — *La lame est appuyée par ses deux extrémités.*

Ce dernier cas a été traité par Euler; il a reconnu que les nœuds étaient alors équidistants, ce que Chladni a vérifié expérimentalement. C'est le seul cas qu'Euler ait traité complétement.

Nous ne nous sommes pas occupé jusqu'à présent des sons qui correspondent, dans chaque cas, aux différents harmoniques. Euler a, en effet, donné sur ce sujet des lois numériques que Chladni a vérifiées et que l'on trouve indiquées dans les ouvrages classiques. Il est cependant possible de grouper ces résultats, de manière à faire ressortir entre les différents cas des analogies qui n'ont pas, je crois, été remarquées, d'autant plus qu'elles sont une conséquence de ce qui précède.

Si nous avons soin de compter comme nœuds les extrémités fixées ou appuyées, ce que Chladni a négligé de faire, nous remarquons de suite que dans les trois premiers cas, c'est-à-dire quand la lame a ses extrémités libres ou fixées, elle donne les mêmes sons pour les mêmes nombres de nœuds, quelle que soit d'ailleurs la disposition des extrémités. En effet, si nous avons

$$2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8,\ldots,\ n \text{ nœuds},$$

les sons sont entre eux comme les carrés des nombres

$$3,\ 5,\ 7,\ 9,\ 11,\ 13,\ 15,\ldots,\ 2n-1.$$

Si la lame est appuyée à l'une de ses extrémités, l'autre étant fixée ou libre, les sons correspondant à

$$2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8,\ldots,\ n \text{ nœuds},$$

seront entre eux comme les carrés de

$$5,\ 9,\ 13,\ 17,\ldots,\ 4n-3.$$

Enfin, si les deux extrémités sont appuyées, la lame restant toujours la même, les sons qui correspondent à

$$2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8,\ldots, \text{ nœuds}$$

seront entre eux comme les carrés de

$$1,\ 2,\ 3,\ 4,\ldots,\ n-1.$$

Or, si nous représentons par 1 le son qui correspond à

deux nœuds dans le dernier cas, le son correspondant à deux nœuds sera, comme on sait, $\frac{9}{4}$ pour les trois premiers cas et $\frac{25}{16}$ pour les deux autres. Nous aurons donc, pour les sons correspondant à un même nombre n de nœuds,

$$(n-1)^2, \quad \frac{(2n-1)^2}{4} \quad \text{et} \quad \frac{(4n-3)^2}{16}.$$

Or, dans les mêmes hypothèses, on a

$$D = \frac{a}{n-1}, \quad D = \frac{2a}{2n-1}, \quad D = \frac{4a}{4n-3},$$

D étant la longueur d'un internœud intermédiaire. Donc, dans tous les cas possibles, le son rendu par la lame est représenté par $\frac{a^2}{D^2}$.

Ainsi, quand une lame vibrante fait entendre un harmonique suffisamment élevé, les internœuds intermédiaires vibrent comme des lames de même longueur et de même épaisseur dont les deux extrémités seraient appuyées; et le nombre des vibrations, toutes choses égales d'ailleurs, est en raison inverse du carré de la distance entre deux nœuds consécutifs. L'influence des extrémités ne s'exerce donc pas sensiblement sur la partie intermédiaire de la lame; il n'y a même que le dernier nœud et le premier qui soient notablement influencés (1).

Aussi la formule qui donne la valeur de D s'applique-t-elle même lorsque le nombre de nœuds est réduit à quatre. En effet, la lame libre que nous avons déjà employée nous donne, dans le cas où $n = 4$, $D = 143$ millimètres; le calcul donne $D = 142,8$.

Les formules qui donnent S_1 et S_2 s'appliquent encore, car on a

Par le calcul....	$S_1 = 47,2$	Par le calcul....	$S_2 = 178,5$
Par l'expérience.	$S_1 = 47$	Par l'expérience.	$S_2 = 179$

(1) En prenant l'équation qui donne la forme de la lame dans les divers cas, on reconnaît aisément qu'entre les nœuds intermédiaires elle peut toujours être représentée approximativement par une sinusoïde.

Ces dernières formules s'appliquent encore au cas où il n'y a que trois nœuds; on a, en effet,

Par le calcul.... $S_1 = 66$ Par le calcul.... $S_2 = 250$
Par l'expérience. $S_1 = 66$ Par l'expérience. $S_2 = 250$

Il est même à remarquer que la formule

$$S_2 = \frac{5a}{4n-2}$$

donne rigoureusement $S_2 = \frac{a}{2}$ quand on y fait $n = 3$.

Enfin la formule

$$S_1 = \frac{0,6608\,a}{2n-1}$$

s'applique même au cas où les nœuds sont au nombre de deux seulement; le calcul prouve que l'erreur ne peut alors s'élever à 0,026 : dans ce cas, $S_1 = 0,22 \times a$.

Ainsi les formules que nous avons déduites des équations d'Euler s'appliquent dans tous les cas possibles, et, quoiqu'elles ne soient qu'approchées, l'erreur que l'on peut commettre en les employant n'est jamais supérieure aux erreurs d'expérience.

En négligeant dans chaque cas les premiers harmoniques pour lesquels l'influence des extrémités s'étend d'une façon appréciable jusqu'au milieu de la lame, la loi des sons devient la même dans tous les cas, pourvu que l'on exprime le nombre de vibrations rendues par la lame, non pas en fonction du nombre de nœuds, mais en fonction de la distance entre deux nœuds consécutifs pris dans la région de la lame que les extrémités n'influencent pas.

C'est, comme on le voit, un simple changement de variable indépendante qui amène cette simplification. Nous croyons, du reste, qu'il y aurait avantage à appliquer des principes analogues dans les autres parties de l'acoustique. Si, au lieu de considérer le nombre de divisions du corps vibrant, on ne s'occupait que des dimensions des parties circonscrites par des lignes nodales formées librement, de

façon à comparer toujours des parties semblables soumises au même mode de vibration, on arriverait nécessairement à des lois plus simples et plus précises, car on écarterait par là l'influence des limites qui apporte dans les résultats que l'on cherche un élément inévitable de complication.

Cette influence perturbatrice des limites du corps vibrant est encore plus gênante dans les plaques où elle varie avec le degré de complication de la figure nodale et avec la disposition que cette figure présente relativement au contour de la plaque. Aussi est-il bien difficile de dire au juste jusqu'où elle peut s'étendre dans chaque cas particulier; et cependant, là encore, on obtient des résultats simples et précis lorsqu'on porte son attention sur les parties de la plaque qui ne sont pas influencées visiblement par les bords.

DE L'INFLUENCE QUE PEUVENT EXERCER DIVERSES MATIÈRES SALINES SUR LE RENDEMENT DU SAINFOIN;

PAR M. J. ISIDORE PIERRE,
Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

On a déjà fait beaucoup d'essais dans le but d'augmenter le rendement des prairies naturelles ou artificielles, avec le moins de dépense possible, au moyen de substances salines diverses.

Ainsi l'usage du plâtre est déjà fort anciennement connu, et son influence paraît s'exercer plus particulièrement, d'une manière efficace, sur les plantes légumineuses.

Depuis quelques années, plusieurs agronomes distingués, parmi lesquels nous devons citer M. Kuhlmann et M. Schattenmann, ont publié les résultats de quelques essais faits avec d'autres substances salines; mais la plupart de leurs essais ont été faits sur des prairies naturelles.

Quels que soient les résultats de pareils essais, il est ce-

pendant fort utile d'en répéter de semblables dans d'autres natures de terrain, dans d'autres conditions de climat, parce que tel essai peut donner d'excellents résultats dans le département du Nord ou dans celui du Haut-Rhin, et constituer en perte un cultivateur du centre ou du midi de la France.

Enfin, comme la nature des herbes qui constituent une prairie naturelle peut varier notablement d'un pré à un autre pré, surtout lorsque la nature du sol et le climat offrent des différences sensibles, les effets d'une matière donnée, employée comme engrais, peuvent être très-avantageux pour quelques-unes des plantes qui composent cette prairie, et moins efficaces sur d'autres, ou même tout à fait désavantageux.

L'action d'une substance quelconque, employée comme engrais sur une prairie naturelle, doit donc être considérée comme la résultante des actions partielles de cette substance sur chacune des plantes qui composent la prairie; et pour pouvoir tirer d'expériences faites dans de pareilles conditions toute l'utilité possible au point de vue théorique ou scientifique, il me paraîtraît nécessaire de pouvoir se rendre compte de chacun de ces effets partiels, ce qui, dans l'état actuel de la science agricole, offrirait d'assez grandes difficultés.

Les prairies artificielles, à raison de la simplicité de leur composition au point de vue botanique, se prêtent beaucoup mieux à ces sortes d'essais; c'est ce qui m'a conduit à les choisir d'abord plus spécialement pour objet de mes études.

Les quelques essais dont j'ai l'honneur de vous soumettre les résultats, ont porté exclusivement sur le *sainfoin*, sur la variété vulgairement désignée sous le nom de *grande graine* ou de *sainfoin à deux coupes*.

Le champ dans lequel ont été faites les expériences est de nature calcaire, et situé aux portes de Caen. Sa contenance est d'environ 1 hectare. Il est tenu depuis longtemps en bon

état de culture par son propriétaire, M. *Lucet,* appariteur de notre Faculté, qui s'est prêté avec empressement à toutes les petites exigences que nécessitent de pareilles expériences, et en qui j'ai trouvé un auxiliaire utile et intelligent.

Le sainfoin était à sa seconde année de récolte, et nous a paru dans de bonnes conditions sous le rapport de la régularité de sa végétation.

Voici l'état des cultures et des récoltes pendant les trois années qui ont précédé la mise de cette pièce de terre en prairie artificielle :

Année 1845. — *Colza,* fumé avec du fumier de ferme mêlé, à raison de 40 mètres cubes environ par hectare ;

Année 1846. — *Blé chicot,* non fumé.

Année 1847. — *Gros blé,* avec bonne demi-fumure.

C'est dans ce dernier blé qu'a été semé le sainfoin.

Les essais ont été faits, chacun, sur une étendue de 75 centiares.

Chaque parcelle d'essai avait 3 mètres de largeur sur 25 mètres de longueur.

Les parcelles sur lesquelles devaient être faits les essais avaient été désignées et numérotées avant qu'on se rendît sur le terrain, de manière que les circonstances particulières dans lesquelles ont pu se trouver quelques-unes d'entre elles, sont purement accidentelles et fortuites.

Nous avons eu grand soin, du reste, d'en prendre note sur place, et l'on verra, sur le tableau général de nos résultats, que nous n'avons pas eu l'occasion de signaler des différences importantes.

Les matières salines que nous avons employées dans ces essais sont les suivantes :

1°. Carbonate de soude ;

2°. Carbonate de potasse ;

3°. Sulfate de soude ;

4°. Sulfate de potasse ;

5°. Sel ammoniac ;

6°. Nitrate de potasse;
7°. Nitrate d'ammoniaque;
8°. Sel marin;
9°. Plâtre cuit, seul;
10°. Plâtre cuit, additionné de sel à diverses doses;
11°. Plâtre cru, seul;
12°. Plâtre cru, additionné de sel à diverses doses.

Toutes ces substances ont été employées le même jour (10 avril 1849).

Elles ont été répandues à la volée, après avoir été préalablement pulvérisées.

Comme l'épandage en eût été assez difficile, dans la plupart des cas, à cause de la petite quantité de matière, si celle-ci eût été répandue seule, on mélangeait la substance, préalablement pulvérisée, avec une quantité de sable suffisante pour qu'on pût passer *quatre* fois sur la même parcelle pour y semer ce qui devait y être répandu.

Il est évident qu'au lieu de sable, on pourrait tout aussi bien, et plus économiquement, employer de la terre prise dans le champ lui-même.

Comme les circonstances atmosphériques dans lesquelles ont été faits nos essais peuvent avoir exercé une influence sensible sur les résultats, nous devons insister sur ce fait, qu'il a plu le lendemain (11 avril) du jour de l'épandage de nos substances.

La fin du mois d'avril et le commencement de mai ont été assez pluvieux à Caen, en 1849, et nous avons cru devoir tenir note de cette circonstance.

Les parcelles intermédiaires sur lesquelles on n'a rien répandu n'ont pas été choisies sur place : elles ont été choisies *au hasard, sur le registre d'expériences*, avant qu'on se rendît sur le terrain.

On ne s'est laissé guider, dans le choix qui en a été fait, que par les avantages d'une répartition qui plaçait chacune de ces parcelles le plus près possible de celles dans les-

avait répandu les substances salines, afin que la comparaison de leurs rendements respectifs pût se faire dans de meilleures conditions. Il est presque inutile de dire que le fauchage de chaque parcelle s'est toujours fait en notre présence, et que nous avions soin d'en fixer les limites avec toute l'exactitude possible pendant l'opération, au moyen de cordes tendues que le faucheur ne devait pas dépasser.

Sous ce rapport, nous arrivions à une plus grande précision que je ne l'aurais cru avant d'en faire l'épreuve.

Les résultats obtenus comprennent deux années de récoltes : savoir, trois coupes en 1849 et une coupe en 1850. Des difficultés particulières nous ont empêché d'obtenir les résultats qui se rapportent à la seconde coupe de 1850, coupe après laquelle le sainfoin a été rompu.

J'ai pensé qu'un tableau figuratif de la disposition de nos parcelles pourrait faciliter l'intelligence des résultats, et fournir peut-être quelques éléments d'utiles discussions sur leur valeur et sur leur signification.

44	45	46 *	47	48 *							
32	33 *	34	35 *	36	37 *	38	39 *	40	41 *	42	43 *
		23 *	24	25 *	26	27 *	28	29 *	30	31 *	
	12 *	13	14	15 *	16	17 *	18	19 *	20	21 *	22
1	2	3 *	4 *	5	6 *	7	8 *	9	10 *	11	

Les parcelles marquées d'un astérisque (*) sont les seules sur lesquelles aient été répandues les substances salines dont nous avons fait usage dans ces expériences; il n'a rien été semé sur les autres.

Voici, maintenant, les nombres qui expriment le rendement de chaque parcelle pour les diverses coupes successives; ces rendements ont été rapportés tous, par le calcul, à celui que l'on obtiendrait sur un hectare de terrain, dans les mêmes conditions.

ÉSIGNA-TION des arcelles	NATURE de la substance employée.	DOSE par hectare.	OBSERVATIONS faites sur place, à simple vue, au moment du fauchage de la 1re coupe (1849).	OBSERVATIONS analogues faites au moment du fauchage de la 2e coupe (1849).	OBSERVA analogues f mom du fauch 3e coupe
		k			
1	Rien................	″	″	″	″
2	Rien................	″	″	″	″
3	Carbonate de soude..	133 $^1/_3$	″	L'emplacement de la meule s'étant trouvé en partie sur cette parcelle et sur la suivante, il s'est trouvé, dans chacune d'elles, environ un centiare où la récolte était très-faible.	″
4	Carbonate de soude..	66 $^2/_3$	″	″	″
5	Rien................	″	″	″	″
6	Carbonate de potasse.	66 $^2/_3$	″	″	″
7	Rien................	″	″	″	″
8	Carbonate de potasse.	33 $^1/_3$	″	Plus belle apparence que le n° 9. Nombreuses taupinières.	″
9	Rien................	″	″	″	″
10	Sulfate de soude.....	66 $^2/_3$	D'un vert visiblement plus foncé que dans les parcelles contiguës; plus fort en apparence.	″	″
11	Rien................	″	″	″	″
12	Sulfate de soude.....	133 $^1/_3$	Le sainfoin paraît visiblement plus beau que dans les parcelles contiguës.	Cette parcelle aurait pu être circonscrite à première vue, parce que le sainfoin y était bien plus vert.	Beaucoup que dans le voisines.
13	Rien................	″	″	Environ 3 ou 4 centiares plus faibles, à cause de l'emplacement de la meule.	″
14	Rien................	″	″	″	″
15	Nitrate de potasse....	16 $^2/_3$	Le sainfoin paraît plus beau que celui des parcelles 14 et 16.	″	″
16	Rien................	″	″	″	″
17	Nitrate de potasse....	33 $^1/_3$	D'une plus belle apparence que 16 et 18, bien qu'on eût remarqué que le sainfoin y était peu fourni au moment où le sel a été répandu.	″	″
18	Rien................	″	″	″	″
19	Sulfate de potasse....	16 $^2/_3$	Sainfoin plus fort et plus vert que dans les parcelles 18 et 20. Beaucoup de rumex.	″	Beaucoup et plus fon et 20.
20	Rien................	″	″	″	″
21	Sulfate de potasse....	33 $^1/_3$	Même remarque que pour le n° 19. Sainfoin difficile à couper, à cause de nombreuses taupinières.	″	″
22	Rien................	″	″	″	″
23	Sel ammoniac.......	33 $^1/_3$	″	L'emplacement de la meule en avait occupé environ 4 ou 5 centiar.	D'une bea quable.

EMARQUES ANALOGUES es sur la coupe de 1850.	1re COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	2e COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	3e COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	COUPE de 1850. — Fourrage sec par hectare.	EXCÉDANT de récolte pour la 1re coupe.	EXCÉDANT de récolte pour les deux 1res coupes	EXCÉDANT de récolte pour les trois 1res coupes	EXCÉD de réco sur l quat coup
	k	k	k	k	k	k	k	
"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	"	"	"	"	"	"	"	"
"	11500	4538	1163	6580	750	421	505	28
"	10725	4596	1178	6675	— 25	—296	—197	—32
"	10750	4867	1079	6801	"	"	"	"
"	11150	4933	1014	6848	400	466	401	—69
"	"	"	"	9092	"	"	"	"
"	12750	4708	949	6768	2700	3241	3111	146
"	10050	4267	"	7732	"	"	"	"
"	12363	4536	1172	6839	2313	2582	2675	178
issait moins fort que le	"	"	"	7732	"	"	"	"
plus dominé par les que le n° 1.	11375	5069	1256	7920	2575	3642	3879	420
une visite faite dix-sept avant le fauchage, les les plâtrées et salées pa- ent bien inférieures à dans lesquelles on n'a- ien mis. Il en était de de celles sur lesquelles té déposé du sel ammo- Le résultat différent ous avons obtenu pour es-unes de ces parcelles enir à deux causes : la re, c'est le plus grand ppement de la petite de pied qui s'y trouvait abondante; la seconde, ue l'infériorité que nous remarquée, pouvait te- l'effet des gelées tardives s parcelles qui parais- plus avancées, effet que emaines de beau temps modifier.	8800	4002	"	7591		"	"	"
	"	"	"	7285	"	"	"	"
	10300	4600	828	7783	1100	1500	1533	153
	9200	4200	"	8272	"	"	"	"
	1152	4647	905	8999	2325	2772	2786	413
	"	"	861	7027	"	"	"	"
	10275	4212	1129	7709	1075	1087	1355	134
	"	"	"	8413	"	"	"	"
	11020	4270	925	9071	1820	1890	1954	2612
	"	"	"	6603	"	"	"	"
	9520	5000	1395	6603	325	1123	1619	1383

Les nombres affectés du signe — expr ment une diminution au lieu d'un excédan

DÉSIGNATION des parcelles	NATURE de la substance employée.	DOSE par hectare.	OBSERVATIONS faites sur place, à simple vue, au moment du fauchage de la 1re coupe (1849).	OBSERVATIONS analogues faites au moment du fauchage de la 2e coupe (1849).	OBSERV. analogues mom du fauch 3e coupe
24	Rien	k ″	″	″	
25	Sel ammoniac	66 2/3	″	″	
26	Rien	″	″	″	
27	Nitrate d'ammoniaque	16 2/3	″	″	
28	Rien	″	″	″	
29	Nitrate d'ammoniaque	33 1/3	″	Moins belle apparence que les parcelles 28 et 30, parce que l'emplacement de la meule s'y était trouvé dans toute sa largeur.	Très-bea
30	Rien	″	″	″	
31	Sel marin	33 1/3	″	″	
32	Rien	″	″	″	
33	Sel	66 2/3	Nombreuses taupinières qui ont gêné les faucheurs.	″	
34	Rien	″	″	″	
35	Sel	133 1/3	Plus belle apparence que les nos 34 et 36.	″	
36	Rien	″	″	″	
37	Plâtre cuit	266 2/3	Beau.	Beaucoup plus vert que dans les parcelles voisines.	Cette parc sine parmi par sa belle
38	Rien	″	″	″	
39	Plâtre cuit Sel	133 1/3 16 2/3	Magnifique.	Encore plus belle apparence que dans le n° 37.	Belle ap inférieure
40	Rien	″	″	″	
41	Plâtre cuit Sel	133 1/3 33 1/3	Beaucoup plus fort, plus vert, plus versé que dans les parcelles nos 40 et 42.	Même remarque que pour le n° 37.	
42	Rien	″	″	″	
43	Plâtre cru	266 2/3	Plus versé, d'un vert plus foncé que dans les nos 42 et 44.	Même remarque.	Très-bea remarque q n° 37.
44	Rien	″	″	″	
45	Rien	″	″	″	
46	Plâtre cru Sel	133 1/3 16 2/3	Beaucoup plus fort, plus vert, plus versé que dans les parcelles contiguës.	Même remarque.	
47	Rien	″	″	″	
48	Plâtre cru Sel	133 1/3 33 1/3	Même remarque que pour le n° 46.	Même remarque.	

QUES ANALOGUES : la coupe de 1850.	1re COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	2e COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	3e COUPE de 1849. — Fourrage sec par hectare.	COUPE de 1850. — Fourrage sec par hectare.	EXCÉDANT de récolte pour la 1re coupe.	EXCÉDANT de récolte pour les deux 1res coup. réunies.	EXCÉDANT de récolte pour les trois 1res coupes réunies.	EXCÉDANT de récolte pour les quatre coupes réunies.
arque exprimée dans ème colonne d'ob- du tableau précé- ncore applicable ici.	k 10350	k 4333	k 986	k 6697	k 1150	k 1281	k 1368	k 910
	9200	4202	〃	7472	〃	〃	〃	〃
	11170	4805	988	8553	1975	2508	2597	4355
	〃	〃	899	6980	〃	〃	〃	〃
〃	10350	4671	1051	7004	825	1294	1446	1506
〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	9425	4330	〃	6909	〃	〃	〃	〃
〃	10350	4465	830	7496	925	1060	1118	1705
〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
〃	10925	4266	838	7077	25	—103	—316	—172
〃	10900	4394	〃	6933	〃	〃	〃	〃
〃	11775	4799	821	5921	375	780	483	—352
〃	〃	〃	〃	6580	〃	〃	〃	〃
〃	11675	4842	1339	6721	775	1253	1541	1224
〃	〃	〃	1051	7496	〃	〃	〃	〃
〃	11925	5261	1118	7496	1750	2678	2745	2980
〃	10175	4333	〃	7027	〃	〃	〃	〃
〃	12527	4810	939	7191	2350	2827	2615	2924
〃	〃	〃	〃	6744	〃	〃	〃	〃
〃	12925	5274	1265	7167	2750	3741	3955	4378
〃	〃	〃	〃	Les parcelles 46 et 48, qu'un malentendu n'a pas permis de peser intactes, avaient, au mom. du fauch., moins belle app. que 47, et que d'aut. parcelles n'ayant rien reçu.	〃	〃	〃	〃
〃	〃	〃	〃		〃	〃	〃	〃
〃	〃	4931	1059		〃	〃	〃	〃
〃	46 et 48 n'ont pu être pesées, par suite d'un malentendu.	4197	〃		〃	〃	〃	〃
		5270	923		〃	〃	〃	〃

Si l'on avait à sa disposition un champ dont toutes les parties fussent tout à fait semblables, sous le rapport de la nature et de la qualité du sol, sous le rapport de diverses circonstances de culture antérieure, sous le rapport de la répartition et de la bonne venue du sainfoin et des herbes adventives, les résultats de la comparaison des récoltes, obtenues sur les diverses parcelles, seraient toujours les mêmes, quelle que fût la manière de comparer entre elles ces diverses récoltes partielles.

Cette comparaison peut, en effet, se faire de plusieurs manières :

1°. D'après le rendement absolu des diverses parcelles ;

2°. D'après le rendement obtenu sur des parcelles contiguës se touchant par leur plus grand côté ;

3°. D'après le rendement des parcelles situées bout à bout, sur le prolongement l'une de l'autre.

Le premier mode de comparaison suppose remplies les conditions d'uniformité, d'homogénéité dont nous parlions il n'y a qu'un instant.

Ces conditions sont assez difficiles à remplir d'une manière absolue.

Sauf une ou deux exceptions, le rendement des parcelles de comparaison qui n'avaient rien reçu, nous porte à croire que nous n'étions pas bien éloignés de remplir ces conditions, puisque les divers rendements de dix-sept de ces parcelles ne diffèrent guère que de 4 à 5 pour 100, au plus, du rendement moyen de leur ensemble.

Le second mode de comparaison, le plus habituellement employé dans des recherches de cette nature, est peut-être celui qui offre le plus de chances de porter sur des parties de terrain de même constitution chimique ; mais il peut arriver alors que les parcelles ne se soient pas trouvées identiquement dans les mêmes conditions de labour, d'ensemencement, etc., et les cultivateurs savent tous quelle différence peut amener, dans deux parties contiguës d'un même

champ, un retard d'une journée, ou même de quelques heures seulement, surtout s'il est survenu de la pluie ou de la gelée dans cet intervalle de temps.

Le troisième mode de comparaison offre des avantages ou des chances désavantageuses tout à fait inverses de celles que nous rencontrions dans le précédent.

Lors donc qu'il arrivera que ces divers modes de comparaison donneront le même résultat, ou des résultats très-peu différents, ces résultats présenteront toutes les garanties possibles d'exactitude, du moins pour les conditions dans lesquelles ils auront été obtenus.

De quelque manière que nous comparions le rendement de nos parcelles, le *plâtre cru* paraît incontestablement la substance la plus avantageuse, dans les conditions où nous l'avons employé.

Le nitrate de potasse à la dose de $33^k \frac{1}{3}$, le nitrate d'ammoniaque à la dose de $16^k \frac{2}{3}$ par hectare, et le sulfate de soude à la dose de $133^k \frac{1}{3}$, viennent ensuite, à peu près sur la même ligne, suivant de bien près le plâtre cru.

Les résultats obtenus sur l'ensemble des quatre coupes de fourrage ne feraient pas classer nos diverses substances dans le même ordre, d'après leur efficacité, que dans chacune des coupes individuelles ; il y a, sous ce rapport, des déclassements assez remarquables dont il peut être utile de suivre la marche, en passant d'une récolte à une autre.

Pour faciliter l'étude de ces déclassements, nous allons les représenter dans un tableau synoptique qui permettra de les embrasser d'un seul coup d'œil.

…s.	DOSE par hectare.	RANG D'EFFICACITÉ d'après la 1re coupe	d'après la 2e coupe	d'après la 3e coupe	d'après la 4e coupe	d'après l'ensemble des 4 coupes
Plâtre cru	k 266 2/3	1	3	4	5	1
Carbonate de potasse	33 1/3	2	8	20 —	21 —	12
Sulfate de soude	133 1/3	3	2	5	6	3
Plâtre cuit	133 1/3	4	4	12	8	5
Sel	16 2/3					
Nitrate de potasse	33 1/3	5	12	15	2	4
Sulfate de soude	66 2/3	6	15	8	19 —	8
Nitrate d'ammoniaque	16 2/3	7	7	9	1	2
Sulfate de potasse	33 1/3	8	18	13	3	7
Plâtre cuit	133 1/3	9	10	21 —	7	6
Sel	33 1/3					
Sel ammoniac	66 2/3	10	17	10	17 —	16
Nitrate de potasse	16 2/3	11	14	16	11	10
Sulfate de potasse	16 2/3	12	20	3	12 —	14
Sel marin	33 1/3	13	16	14	4	9
Nitrate d'ammoniaque	33 1/3	14	11	6	10	11
Plâtre cuit	266 2/3	15	9	2	16 —	15
Carbonate de soude	133 1/3	16	23 —	11	14 —	17
Carbonate de potasse	66 2/3	17	19	18 —	20 —	21 —
Sel	133 1/3	18	13	23 —	18 —	20 —
Sel ammoniac	33 1/3	19	5	1	15 —	13
Sel	66 2/3	20	21 —	22 —	9	18 —
Carbonate de soude	66 2/3	21 —	22 —	7	13 —	19 —
Plâtre cru	133 1/3	N'ont pu être classés.	6	17	N'ont pu être classés.	″
Sel	16 2/3					
Plâtre cru	133 1/3		1	19 —		″
Sel	33 1/3					

Les numéros d'ordre affectés du signe — indiquent que le rendement des parcelles correspondantes a été inférieur à celui des parcelles voisines qui n'avaient rien reçu.

Deux de ces quatre classements sont seuls complets, ce sont le second et le troisième. Il en résulte que, dans les autres, quelques légers déplacements auraient pu avoir lieu s'il eût été possible de faire intervenir les résultats

que nous n'avons pu constater d'une manière complète ; mais nous pouvons affirmer, d'après les observations faites sur place, sur les deux parcelles dont toutes les coupes n'ont pas été pesées, que les mélanges salins qu'elles ont reçus ne figureraient guère qu'après les huit ou dix premiers numéros dans la dernière colonne du tableau précédent.

Le tableau qu'on vient d'avoir sous les yeux dispense de la plupart des remarques que l'on pourrait faire sur l'efficacité absolue ou relative de ces diverses substances sur les coupes successives ; cependant, il en est quelques-unes sur lesquelles nous croyons devoir insister d'une manière spéciale, surtout en ce qui concerne la durée de l'action.

Nous pouvons, sous ce rapport, partager nos substances en quatre catégories :

1°. Celles qui ont agi et produit une augmentation de rendement sur les quatre coupes successives ;

2°. Celles qui ont produit une augmentation de rendement sur une ou plusieurs récoltes successives, sans produire de diminution sur les suivantes ;

3°. Celles qui, après avoir produit une augmentation de rendement sur une ou plusieurs coupes, ont produit ensuite sur les autres une diminution ;

4°. Enfin, celles qui ont produit une diminution sur le rendement de toutes les coupes.

Dans la première catégorie se trouvent, par ordre d'efficacité :

Le nitrate d'ammoniaque à la dose de 16k $^2/_3$ par hectare.
Le nitrate de potasse à la dose de 33k $^1/_3$ par hectare.

A peu près sur la même ligne :

Le plâtre cru à la dose de 266k $^2/_3$ par hectare.
Le sulfate de soude à la dose de 133k $^1/_3$ par hectare.

Le mélange de plâtre cuit et de sel, à la dose de 133k $\frac{1}{3}$ du premier et 16k $\frac{2}{3}$ du second.

Le sulfate de potasse à la dose de 33^{k} $\frac{1}{3}$ qui, dans le cours de la première année, paraît avoir porté presque toute son action sur la première coupe, et qui, l'année suivante, a continué d'agir d'une manière assez efficace sur la coupe unique du sainfoin.

Le nitrate d'ammoniaque à la dose de 33^{k} $\frac{1}{3}$ qui, après avoir agi assez énergiquement sur les deux premières coupes, a exercé sur les deux suivantes une action beaucoup plus faible. On trouvera peut-être, en grande partie, l'explication de la différence de rendement des deux parcelles qui ont reçu du nitrate d'ammoniaque, dans ce fait, que l'une des meules de la première coupe se trouvait placée dans la parcelle n° 29 de manière à en occuper toute la largeur, ce qui a fatigué considérablement le sainfoin (1).

Enfin, le sel marin à la dose de 33^{k} $\frac{1}{3}$ par hectare, se trouve aussi dans la première catégorie.

Dans la seconde catégorie se trouvent :

1°. Le sulfate de potasse à la dose de 16^{k} $\frac{2}{3}$ par hectare, qui, après avoir agi sur la première coupe, est resté à peu près sans action sur la seconde; puis, a de nouveau fait sentir son influence sur la troisième, et n'a plus agi du tout sur la coupe de 1850 ;

2°. Le nitrate de potasse à la dose de 16^{k} $\frac{2}{3}$ qui, après avoir agi sur les deux premières coupes, est resté sans action sensible sur les deux dernières ;

3°. Le mélange de 133^{k} $\frac{1}{3}$ de plâtre cuit et de 33^{k} $\frac{1}{3}$ de sel, qui se trouve à peu près dans le même cas.

Nous pouvons classer dans la troisième catégorie :

1°. Le plâtre cuit à la dose de 266^{k} $\frac{2}{3}$ qui, après avoir exercé une action favorable sur les trois coupes de l'année 1849, a occasionné une diminution dans la récolte de 1850 ;

---

(1) Parce que le sainfoin est resté quelque temps en meule dans le champ avant d'être bottelé et rentré.

2°. Le sulfate de soude à la dose de $66^k \frac{2}{3}$ est dans le même cas ;

3°. Le sel ammoniac à la dose de $33^k \frac{1}{3}$ ou de $66^k \frac{2}{3}$ par hectare, a donné lieu au même résultat ;

4°. Le carbonate de potasse, à la dose de $33^k \frac{1}{3}$ par hectare, après avoir produit, sur les deux premières coupes de 1849, une augmentation de rendement assez considérable, a commencé à réagir défavorablement sur la coupe de regain, et a diminué le poids du fourrage sec de la coupe de 1850 de plus de 1600 kilogrammes par hectare ;

5°. Le carbonate de potasse à la dose de $66^k \frac{2}{3}$ par hectare et le sel marin à la dose de $133^k \frac{1}{3}$ ont agi notablement sur les deux premières coupes, de manière à en augmenter le poids, tandis qu'ils ont diminué le poids des deux dernières, de telle sorte que leur action sur l'ensemble des quatre coupes a produit une diminution dans la récolte totale ;

6°. Le carbonate de soude à la dose de $133^k \frac{1}{3}$, après avoir produit sur la première coupe une augmentation sensible, a occasionné une diminution sur les coupes suivantes, sans cependant que son action ait diminué le poids de la somme des quatre coupes de fourrage.

Enfin, nous pouvons réunir ensemble le sel marin à la dose de $66^k \frac{2}{3}$ et le carbonate de soude à la même dose qui ont exercé une action peu avantageuse, ou même tout à fait défavorable sur les quatre coupes.

Pour compléter les renseignements que sont susceptibles de fournir les expériences dont nous rendons compte actuellement, il ne serait pas inutile de comparer la plus ou moins value produite par nos diverses substances sur la récolte totale avec la dépense qu'elles ont occasionnée, pour en déduire le bénéfice net ou la perte qui a pu résulter de leur emploi.

Dans cette évaluation, nous avons admis, comme prix moyen des fourrages que nous avons récoltés, les chiffres

suivants :

Sainfoin de la première coupe....	40f	les 750k (100 bottes).
Sainfoin de la deuxième coupe...	25f	»
Regain (troisième coupe)........	50f	»

Le prix habituel du sainfoin de la seconde coupe, lorsqu'on le laisse porter graine, est la moitié de celui de la première; si nous l'avons coté un peu plus haut, c'est parce qu'il avait été fauché un peu avant la complète maturité de la graine, circonstance qui a dû en améliorer notablement la qualité et exercer une influence sensible sur le rendement du regain.

En ce qui concerne le prix des divers sels que nous avons employés, nous avons admis les chiffres suivants :

		f	c
Carbonate de soude,	les 100 kilogrammes..	28	13
Carbonate de potasse..	*id.*	122	22
Nitrate de potasse....	*id.*	91	18
Sulfate de soude......	*id.*	13	58
Sel ammoniac........	*id.*	164	90
Nitrate d'ammoniaque.	*id.*	252	20
Sel marin...........	*id.*	15	00
Plâtre cuit..........	*id.*	2	50
Plâtre cru..........	*id.*	2	50
Sulfate de potasse....	*id.*	106	70

Ces prix sont ceux où l'on pouvait se les procurer dans le commerce au moment de leur emploi, et la plupart d'entre eux seraient vraisemblablement susceptibles de notable diminution si un facile écoulement en faisait augmenter la production.

NOMS DES SUBSTANCES.	DOSE par hectare	DÉPENSE par hectare.	EXCÉDANT de recette brute par hectare.	BÉNÉFICE net par hectare
	k	f c	f c	f c
Nitrate d'ammoniaque.......	16 2/3	42 04	225 12	183 08
Plâtre cru	266 2/3	6 67	214 87	208 20
Nitrate de potasse..........	33 1/3	30 36	213 83	183 47
Sulfate de soude............	133 1/3	18 10	198 91	180 81
Plâtre cuit.................	133 1/3	8 33	185 55	177 22
Sel.........................	33 1/3			
Plâtre cuit.................	133 1/3	5 83	141 26	135 43
Sel.........................	16 2/3			
Sulfate de potasse..........	33 1/3	35 56	139 02	103 46
Sulfate de soude............	66 2/3	9 05	95 17	86 12
Sel.........................	33 1/3	5 00	89 61	84 61
Sulfate de potasse..........	16 2/3	17 78	75 00	57 22
Nitrate de potasse..........	16 2/3	15 18	74 47	59 29
Nitrate d'ammoniaque.......	33 1/3	84 08	72 96	— 11 12
Carbonate de potasse........	33 1/3	40 77	65 66	24 89
Sel ammoniac................	33 1/3	54 97	64 91	9 94
Plâtre cuit.................	266 2/3	6 67	59 55	52 88
Sel ammoniac................	66 2/3	109 94	47 41	— 62 52
Carbonate de soude..........	133 1/3	37 51	24 57	— 12 94
Carbonate de soude..........	66 2/3	18 75	— 10 35	— 29 10
Sel.........................	66 2/3	10 00	— 10 46	— 20 46
Sel.........................	133 1/3	20 00	— 30 83	— 50 83
Carbonate de potasse........	66 2/3	81 54	— 39 41	—121 95

Les nombres affectés du signe — expriment qu'au lieu d'un excédant de recette, l'addition de la substance employée a occasionné une perte.

Le tableau qui précède nous offre l'exemple de substances très-dispendieuses qui, comme les nitrates de potasse et d'ammoniaque, peuvent être cependant d'un emploi avantageux, tandis que d'autres, comme le sel et le carbonate de soude, ne peuvent guère être employées sans perte sur le sainfoin malgré leur bas prix, du moins dans les circonstances où nous nous sommes placés.

Nous voyons aussi que le sel ammoniac, bien que procu-

rant un excédant notable de récolte, ne peut être conseillé dans l'état actuel des choses d'après nos essais, parce que son prix élevé entraîne à des avances qui ne sont pas suffisamment couvertes par l'excédant de recette qui résulte de son emploi.

La question du sel employé pour la fertilisation des terres a tant préoccupé depuis quelques années les amis de l'agriculture et le gouvernement, que je suis obligé de m'arrêter un instant sur les résultats auxquels m'a conduit cet emploi du sel.

A la dose de $33^{k}\frac{1}{3}$ par hectare, il a produit un accroissement sensible de récolte sur toutes les coupes de notre sainfoin, tandis qu'à la dose de $66^{k}\frac{2}{3}$ ou à la dose de $133^{k}\frac{1}{3}$, il a occasionné une diminution de rendement sur l'ensemble des quatre coupes.

Est-ce que, dans ces deux derniers cas, nous avions déjà dépassé la dose la plus convenable? Je l'ignore, mais cependant nous n'avions pas encore atteint la dose que certaines personnes ont recommandée pour les prairies artificielles formées par les plantes légumineuses.

La question mérite donc encore un nouvel et sérieux examen.

On a dit, plusieurs fois, que le sel ne doit pas être employé en nature; que son efficacité ne se fait sentir qu'après qu'il s'est transformé en carbonate de soude et en chlorure de calcium, sous l'influence du carbonate de chaux et de l'humidité; de là les divers composés à base de sel marin qui ont été proposés pour rendre plus prompte et plus efficace l'action de ce dernier.

Si les choses se passent véritablement ainsi, nous serions presque forcés d'en conclure que ni le sel, ni le carbonate de soude, ne peuvent être employés avantageusement sur le sainfoin, du moins dans les conditions où nous nous étions placés, puisque c'est surtout sur les dernières coupes que les effets du sel ont été le plus défavorables, et que l'emploi

direct du carbonate de soude n'a pas été plus avantageux.

Ce qui est assez singulier, c'est que la dose de carbonate de soude qui nous a le moins bien réussi, est précisément celle qui correspond, à peu de chose près, à la dose de sel qui nous a donné les résultats les plus avantageux.

Nous ne saurions donc trop le répéter, la théorie et la pratique de l'emploi du sel pour l'amélioration des prairies artificielles ont encore beaucoup à apprendre, et attendent encore les résultats d'essais nombreux et variés.

Lorsqu'au lieu d'employer seul le sel marin, nous l'avons associé au plâtre cuit, dans certaines proportions, nous avons pu remplacer, sans désavantage, la moitié du plâtre par le quart ou le huitième de son poids de sel. Cette substitution nous a paru moins avantageuse dans le cas du plâtre cru.

Relativement à l'emploi du plâtre, il est peut-être utile d'insister, en passant, sur l'avantage du plâtre cru sur le plâtre cuit, à poids égal. Cet avantage paraît se confirmer tous les jours, et les résultats d'essais entrepris cette année dans plusieurs départements, sur ma demande, par des cultivateurs auxquels je suis lié par des liens de parenté ou d'amitié, sont d'accord sur ce point. Le plâtre cru ne diffère du plâtre cuit, comme on le sait depuis longtemps, que par 10 à 11 pour 100 d'eau qu'il contient de moins que ce dernier; il est, par conséquent, moins riche que lui en plâtre réel. L'explication seientifique de ce fait, si sa confirmation devient générale, est encore une de celles qu'il serait peut-être prématuré d'entreprendre actuellement.

En résumé, de toutes les substances que nous avons employées dans les essais qui font l'objet de ce compte rendu, et dans les circonstances où nous en avons fait usage, le plâtre cru, le nitrate de potasse, le nitrate d'ammoniaque et le sulfate de soude paraissent être celles qui réunissent, au plus haut degré, la faculté d'activer, pendant plusieurs années, la végétation du sainfoin, et dont l'emploi procurerait le plus de bénéfice, malgré le prix élevé des nitrates

de potasse et d'ammoniaque. On en pourrait très-probablement dire autant du nitrate de soude.

Il est probable que, pour ce qui concerne le nitrate d'ammoniaque en particulier, si la consommation s'en faisait sur une plus grande échelle, on arriverait bientôt à le préparer plus économiquement.

Quant au sulfate de soude, malgré la réduction considérable que son prix a éprouvée depuis un petit nombre d'années, les recherches de M. Balard sur sa production dans les marais salants, permettront sans doute de l'obtenir à plus bas prix encore, dans un avenir peu éloigné.

D'autres expériences pourront décider quelles sont les proportions de ces diverses substances dont l'emploi produirait les effets les plus avantageux.

Enfin l'expérience seule pourra faire la part d'influence que peuvent avoir sur les résultats les diverses circonstances qui dépendent du climat et de la nature du terrain; l'expérience seule aussi pourra nous renseigner sur l'influence comparative que toutes ces substances exerceront sur les récoltes subséquentes d'une prairie artificielle soumise à leur action pendant plusieurs années, et sur les récoltes qui viendront ensuite remplacer cette prairie artificielle.

Nous avons organisé cette année, à la ferme-école de Quesnay (Calvados), avec M. L. de Mecflet, directeur de cet établissement, plusieurs séries d'essais assez nombreux et variés, dans le but de jeter, s'il est possible, quelque lumière sur ces diverses questions délicates dont la solution n'est pas sans intérêt pour l'agriculture.

MÉMOIRE SUR LA DÉTERMINATION DU POUVOIR ABSORBANT DES CORPS POUR LA CHALEUR RAYONNANTE;

Par MM. F. de la PROVOSTAYE et P. DESAINS.

Quelle que soit la variété des travaux qui, depuis une cinquantaine d'années, ont été publiés sur l'absorption calorifique, on peut les rapporter à trois chefs distincts.

Dans les uns on a eu pour objet de prouver expérimentalement, soit la proportionnalité, soit l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants.

Dans d'autres on a établi que le pouvoir absorbant d'une substance déterminée peut changer beaucoup avec la nature de la chaleur incidente.

Dans d'autres, enfin, on paraît avoir entrepris de mesurer la grandeur absolue de l'absorption calorifique.

Les premiers sont dus à MM. Ritchie et Dulong. Nous les avons discutés en d'autres occasions, et depuis nous avons nous-mêmes déduit de nos expériences, sur la réflexion et l'émission de la chaleur, un assez grand nombre de vérifications du principe qu'ils se proposaient d'établir. Mais il faut bien remarquer que ce principe, à l'aide duquel on rend compte de la stabilité de l'équilibre calorifique dans une enceinte dont tous les points sont à même température, est seulement applicable lorsque la chaleur qui traverse les surfaces des différents éléments est dans le cas de l'absorption de même nature que dans celui de l'émission. On ne peut donc en déduire la mesure des pouvoirs absorbants des corps que pour la chaleur à basse température, parce que jamais on n'a mesuré les pouvoirs émissifs des corps portés à l'incandescence.

Quant aux expériences par lesquelles MM. Baden-Powel d'abord, et Melloni ensuite, ont établi que la proportion

de chaleur absorbée varie avec la nature de la source, elles sont d'une parfaite netteté. Nous ajouterons seulement que nous avons généralisé la vérité qu'elles mettent en évidence, en faisant voir que les pouvoirs réflecteurs des métaux polis, et, par suite, les pouvoirs absorbants qui en sont complémentaires, éprouvent de grandes variations, quand on change la composition des faisceaux calorifiques incidents.

Leslie seul a proposé une méthode pour la détermination des pouvoirs absorbants. Il concentrait la chaleur d'une source constante sur la boule d'un thermomètre qu'il recouvrait successivement des substances à essayer, et comparait les excès définitifs de sa température sur celle de l'enceinte. Mais on a déjà fait remarquer qu'en général cette méthode est fautive, et il en est de même de toutes celles qui, à la différence près des appareils thermoscopiques, n'en sont que la reproduction.

Il existait donc une lacune sur ce point important de la théorie de la chaleur rayonnante. Nous avons cherché à la combler, et nous allons exposer, avec quelques détails, la méthode que nous avons suivie et les résultats qu'elle nous a donnés.

Lorsque dans une enceinte à température t, un thermomètre est arrivé, sous l'action d'une source constante, à un degré stationnaire θ, la quantité de chaleur que, dans l'unité de temps, il gagne par son échange avec la source, est précisément égale à celle qu'il perd par le contact de l'air et par son échange avec le reste de l'enceinte. Or, quand la source est à une température très-élevée, ce que le thermomètre émet vers elle est négligeable par rapport à ce qu'il en reçoit. Par conséquent, ce qu'il gagne est proportionnel au pouvoir absorbant de la substance qui le recouvre. D'une autre part, si le thermomètre voit la source sous un petit angle, la double perte qu'il éprouve ne diffère pas sensiblement de ce qu'elle serait s'il était seul

dans l'enceinte; et comme alors elle serait évidemment proportionnelle à sa vitesse de refroidissement, on voit que, pour déterminer les rapports des pouvoirs absorbants de deux substances, il faut en recouvrir successivement un même thermomètre, l'exposer à l'action de la source que l'on aura choisie, déterminer dans chaque cas les vitesses totales de refroidissement correspondantes aux excès définitifs de température qu'il atteint, et prendre le rapport de ces vitesses.

La méthode que nous proposons ici, pour la détermination des pouvoirs absorbants, nous paraissant avoir de l'importance en ce qu'elle résout une des difficultés qui restaient sur la théorie de la chaleur rayonnante, nous allons montrer comment elle dérive des principes qui nous ont servi, dans de précédents Mémoires, à légitimer les procédés employés pour la détermination des pouvoirs émissifs et réflecteurs.

Soit $f(t)$ ce qu'un thermomètre noirci, à la température t, envoie à une enceinte, vide d'air, également noircie, de même température que lui, et dans laquelle il est placé; il devra en recevoir dans le même temps une quantité précisément égale, sans quoi l'équilibre ne subsisterait pas.

De plus, si l'on désigne par $Bf(t)$ ce qu'il envoie vers une portion déterminée de cette enceinte, ou vers un corps à même température et également noirci qui la masquerait en partie, $Bf(t)$ est aussi l'expression de ce que cette portion d'enceinte ou le corps qui lui est substitué renvoie au thermomètre. $(1 - B)f(t)$, que nous poserons égal à $Af(t)$, sera alors ce que le thermomètre envoie au reste de l'enceinte, et, par suite, aussi ce qu'il en reçoit. Si maintenant le thermomètre acquiert un pouvoir émissif E, la chaleur totale $Ef(t)$ qu'il émettra se partagera en $BEf(t)$, émise vers le corps noirci, et $AEf(t)$ vers le reste de l'enceinte. Le corps lui renverra toujours $Bf(t)$ et le reste de l'enceinte $Af(t)$. Mais toute cette chaleur ne pénètre plus dans

le thermomètre. Si son pouvoir absorbant est représenté par I, il n'admettra dans son intérieur qu'une fraction $BI f(t)$ de la première et une fraction $AI f(t)$ de la seconde. Pour que l'équilibre subsiste, il faudra qu'on ait

$$AE f(t) + BE f(t) = AI f(t) + BI f(t),$$

d'où résulte nécessairement $E = I$ (*).

Si le corps que nous supposons dans l'enceinte est maintenant porté à une température différente T, $B f(T)$ représentera nécessairement la quantité de chaleur qu'il émettra vers le thermomètre, dont la température variera alors et deviendra θ. Soit I' le pouvoir absorbant de ce dernier pour la chaleur venue de la source, et toujours $I = E$ son pouvoir absorbant pour la chaleur venue de l'enceinte; l'équilibre subsistera lorsqu'on aura

$$AE f(\theta) + BE f(\theta) = BI' f(T) + AE f(t).$$

Cette équation se met aisément sous la forme suivante:

$$E[f(\theta) - f(t)] + BE f(t) = BI' f(T);$$

ou simplement, quand $\theta - t$ est petit,

$$E(\theta - t) = BI' f(T) - BE f(t).$$

Lorsque $f(T)$ sera assez considérable, par rapport à $f(t)$, pour que $BE f(t)$ soit négligeable par rapport à $BI' f(T)$, le second membre sera proportionnel à I'.

Enfin, si l'on suppose pleine de gaz l'enceinte que nous considérons, le premier membre devra acquérir un second terme proportionnel à $\theta - t$, et sera le produit de la vitesse totale de refroidissement du thermomètre par sa masse et sa capacité calorifique. L'équation complète est alors

$$mc V = R(\theta - t) = BI' f(T).$$

Elle légitime évidemment la méthode proposée. Quant

(*) C'est-à-dire que si l'on admet qu'un thermomètre dans un état de surface quelconque et placé dans une enceinte à même température que lui y reste en équilibre, il faut nécessairement qu'il y ait égalité entre son pouvoir absorbant et son pouvoir émissif.

au degré d'approximation que l'on obtient, en négligeant dans le second membre, BE $f(t)$, il dépend surtout de la valeur de T. Sans préciser rigoureusement à partir de quelle limite il devient suffisant, on voit, en admettant pour $f(\mathrm{T})$ la forme exponentielle proposée par Dulong, qu'au delà de 700 degrés l'erreur doit être tout à fait négligeable.

On peut employer comme nous l'avons toujours fait, pour concentrer la chaleur sur le thermomètre, une lentille de verre qui complète l'enceinte à température t. Soit alors $\varphi(\mathrm{T})$ ce que la source envoie à travers cette lentille, transparente pour les rayons de haute température; l'équation d'équilibre devient

(1) $$mc\mathrm{V} = \mathrm{I}'\varphi(\mathrm{T}).$$

Nous avons déterminé, par la méthode que nous venons de faire connaître, les rapports des pouvoirs absorbants des corps à celui du noir de fumée, et nous pensons que les résultats auxquels nous sommes arrivés peuvent être regardés comme les valeurs numériques des pouvoirs absorbants absolus. Le noir est, en effet, dépourvu complétement de pouvoir réflecteur régulier, et il ne paraît diffuser qu'une quantité tout à fait insensible des rayons incidents, quelle que soit leur origine.

Dans toutes nos expériences nous avons fait usage d'un même thermomètre sphérique très-sensible, et successivement revêtu de différentes substances. Ce thermomètre était toujours placé dans une position bien déterminée, un peu au delà du foyer d'une lentille qui concentrait sur lui les rayons dont on étudiait l'absorption, et ses indications étaient lues à distance à l'aide d'une lunette mobile le long d'une règle verticale.

Nous avons opéré avec la chaleur solaire et celle d'une lampe à modérateur. Dans tous les cas, les expériences étaient conduites de la manière suivante :

Le thermomètre étant recouvert de noir de fumée, on déterminait approximativement, par un premier essai, le

degré qu'il devait atteindre sous l'influence de la source; ensuite on masquait cette dernière, et on déterminait avec soin les vitesses de refroidissement correspondantes à cette température et à des températures voisines. On rétablissait alors le rayonnement de la source; quand le réchauffement était devenu très-lent, on déterminait la position du mercure dans la tige, puis on chauffait quelque peu le réservoir, en en approchant une lame métallique incandescente. Aussitôt que cette dernière était retirée, le thermomètre, toujours soumis à l'action de la source, se rapprochait, en se refroidissant, de la limite qu'il s'agissait de déterminer. Lorsqu'il ne variait plus qu'avec une extrême lenteur, l'extrémité de la colonne de mercure se trouvait toujours très-voisine du point auquel elle s'était arrêtée dans le réchauffement d'abord observé. La moyenne des indications ainsi obtenues faisait connaître la température finale, et l'on trouvait la vitesse correspondante dans le tableau où étaient consignées ces observations de refroidissement par lesquelles on avait commencé.

On répétait alors une série d'expériences toutes semblables, après avoir recouvert le thermomètre d'une autre substance. Le rapport des deux vitesses de refroidissement que ces observations avaient pour but de déterminer, était précisément la fraction qui exprimait le pouvoir absorbant cherché.

Voici, maintenant, les nombres qui résultent de nos déterminations :

CHALEUR SOLAIRE.		CHALEUR DE LA LAMPE.	
Noms des substances.	POUVOIRS absorbants.	Noms des substances.	POUVOIRS absorbants.
Blanc de céruse.......	0,19	Noir de platine.......	1
		Cinabre...............	0,285
Or battu en feuilles....	0,13	Blanc de céruse.......	0,21
Argent en feuilles......	0,075	Argent en poudre.....	0,21
		Or en feuilles.........	0,04

La valeur du pouvoir absorbant du blanc de céruse pour la chaleur solaire, résulte d'une seule expérience, l'état du ciel n'ayant pas permis de la répéter.

Les considérations qui nous ont conduits à la méthode dont nous venons d'exposer quelques résultats, expliquent un fait qui nous a d'abord étonnés, mais sur la réalité duquel l'expérience ne nous a laissé aucun doute.

En exposant aux rayons solaires un même thermomètre recouvert d'abord de blanc de céruse, puis d'une feuille d'or, nous l'avons vu dans le second cas atteindre une température notablement plus élevée que dans le premier.

Or, si l'on applique l'équation (1) à la détermination des températures finales que prend dans l'air, sous l'action d'un même rayonnement, un même thermomètre successivement revêtu de substances dont les pouvoirs émissifs sont E et E' et les pouvoirs absorbants I et I', on est conduit à la relation suivante :

$$\frac{I}{I'} = \frac{V}{V'} = \frac{R(\theta - t)}{R'(\theta' - t)}, \qquad (2)$$

R et R' désignant les valeurs de V et V' pour un excès de température égal à l'unité. Si l'on opérait dans le vide, on aurait $\frac{R}{R'} = \frac{E}{E'}$; d'où

$$\frac{\theta - t}{\theta' - t} = \frac{I}{I'} \cdot \frac{E'}{E}. \qquad (3)$$

C'est-à-dire que les excès seraient en raison directe des pouvoirs absorbants et en raison inverse des pouvoirs émissifs.

En substituant dans (2) et (3) les nombres donnés par l'observation pour l'or et le blanc de céruse, on trouve, dans l'air,

$$\frac{19}{13} = \frac{69}{42} \frac{(\theta - t)}{(\theta' - t)}, \qquad \text{d'où} \quad \frac{\theta' - t}{\theta - t} = 1,1;$$

dans le vide absolu,

$$\frac{\theta' - t}{\theta - t} = \frac{13}{19} \cdot \frac{100}{4} = 17,1.$$

les ux cas l'or doit, au soleil, s'échauffer plus céruse.

il r acore de l'équation (2) que la méthode pro- ie, pour la détermination des pouvoirs absor- , il est exacte que quand $E = E'$; hors ce cas, elle fait la valeur du pouvoir absorbant d'un corps de la pr l'air au moment où l'on fait l'expérience, nuen de cette pression est telle, qu'en déterminant rapport des pouvoirs absorbants de deux corps, on pour- le trouver, tantôt plus grand, tantôt plus petit que n suivant qu'on n ans l'air ou dans un vide roché.

Une expérience facile à répéter le prouve jusqu'à l'évidence.

Si l'on expose successivement dans l'air et dans un vide très-approché, au rayonnement d'une même source incandescente, un thermomètre férentiel ayant l'une de ses boules dorées, l'autre couverte de blanc de céruse, on voit l'index indiquer, par sa position finale, que la boule revêtue d'une feuille d'or s'échauffe plus que l'autre dans le vide, et moins qu'elle, au contraire, dans l'air.

Le thermoscope qui nous servait dans ces expériences avait ses deux boules voisines l'une de l'autre, et séparées par un petit écran métallique noirci, qui interceptait leur rayonnement réciproque. Cet appareil, placé sur la platine d'une machine pneumatique, était recouvert d'une cloche à robinet. On commençait par faire le vide, et l'on attendait que l'équilibre de température fût rétabli. Quand les deux extrémités de la colonne liquide étaient bien fixes, on déterminait leur position, puis on faisait tomber sur le thermoscope les rayons d'une forte lampe, en s'arrangeant de manière que les boules fussent symétriquement placées par rapport à l'axe du faisceau. Lorsque l'état final était atteint, on rendait l'air en ouvrant le robinet de la cloche, et l'on procédait à la deuxième observation sans changer

aucunement les positions des différentes parties de l'appareil.

Les différences dont nous signalons ici l'existence sont considérables, et il est vraiment curieux de voir un corps qui réfléchit 0,96 de la chaleur incidente s'échauffer dans le vide plus que le blanc de céruse dont le pouvoir émissif jusqu'à 150 degrés au moins est égal à celui du noir de fumée. On peut néanmoins saisir aisément la raison du phénomène. En effet, si, d'après les nombres inscrits dans la seconde partie du tableau donné plus haut, le blanc de céruse absorbe dans le même temps cinq fois plus de chaleur que l'or, il ne faut pas oublier qu'il émet vingt-cinq fois plus de chaleur obscure. Aussi dans le vide, pour un même excès de température, le rapport des vitesses de refroidissement des deux boules serait celui de 25 à 1. Dans l'air, au contraire, il n'est plus que de 1,64, et alors la différence des absorptions ne se trouve plus compensée.

Nous ne quitterons pas ce sujet sans faire remarquer que, théoriquement au moins, on pourrait encore comparer les pouvoirs absorbants des corps en déterminant les élévations de température qu'acquerrait dans des temps égaux, sous l'influence d'une même source, un même thermomètre dont on ferait varier l'état superficiel.

Appelons τ le temps compté depuis le moment où commence l'action de la source. Dans un instant $d\tau$, le thermomètre acquérant une élévation de température $d\theta$, gagnera une quantité de chaleur $P\,d\theta$, en représentant par P le produit de sa masse par sa chaleur spécifique.

Si l'on suppose toujours la source agissant à travers une lentille, cette quantité de chaleur sera égale à ce qu'il en reçoit moins ce qu'il perd par le contact de l'air et par son échange avec l'enceinte supposée en tous ses points à la température t.

La quantité de chaleur venue de la source et absorbée dans l'instant $d\tau$ par le thermomètre, est proportionnelle

à $d\tau$ et au pouvoir absorbant du thermomètre. Représentons-la par $Q d\tau$. La perte, dans le même temps $d\tau$, s'exprimera par un produit de la forme $d\tau \times (\theta - t) R$; R étant, en général, composé de deux termes, l'un proportionnel au pouvoir émissif, et l'autre indépendant de l'état de la surface.

En adoptant ces notations, on arrive à l'équation

$$Q d\tau - R(\theta - t) d\tau = P d\theta,$$

ou, ce qui revient au même, puisque t est constant,

$$Q d\tau - R(\theta - t) d\tau = P d(\theta - t).$$

L'intégration ne présente aucune difficulté. Si l'on suppose que pour $\tau = 0$, $\theta - t$ ait une valeur déterminée Y, l'intégrale complète sera

$$\theta - t = \frac{Q}{R} - \left(\frac{Q}{R} - Y\right) e^{-\frac{R}{P}\tau},$$

e étant la base des logarithmes népériens.

P et R sont numériquement connus. Si donc on détermine la valeur de $\theta - t$, qui répond à une valeur donnée de τ, on pourra tirer de l'équation la valeur de la constante Q.

Pour un autre état de surface, on aurait une autre valeur Q' pour cette même constante, et le rapport $\frac{Q}{Q'}$ serait celui des pouvoirs absorbants cherchés.

Si l'on suppose $Y = 0$ dans l'équation précédente, et qu'on l'applique à la détermination de l'échauffement d'un thermomètre différentiel dont les boules sont couvertes de substances différentes, on trouve, pour la première,

$$\theta - t = \frac{Q}{R}\left(1 - e^{-\frac{R\tau}{P}}\right);$$

pour la seconde,

$$\theta' - t = \frac{Q'}{R'}\left(1 - e^{-\frac{R'\tau}{P}}\right).$$



Par conséquent, en prenant la différence,

$$(a) \qquad \theta - \theta' = \frac{Q}{R} - \frac{Q'}{R'} + \frac{Q'}{R'} e^{-\frac{R'\tau}{P}} - \frac{Q}{R} e^{-\frac{R\tau}{P}}.$$

Quand τ est petit, cette équation se réduit approximativement à $\theta - \theta' = \frac{(Q - Q')\tau}{P}$. On peut conclure de là qu'au premier moment, dans l'air et dans le vide, le corps dont le pouvoir absorbant est le plus grand doit s'échauffer davantage, et c'est effectivement ce que l'expérience nous a montré. Au bout d'un temps plus ou moins long, les rôles peuvent changer. En différentiant (a), on trouve que le maximum a lieu lorsqu'on a

$$Q e^{-\frac{R\tau}{P}} - Q' e^{-\frac{R'\tau}{P}} = 0.$$

Cette condition est remplie pour $\tau = \infty$, et alors $\theta - \theta' = \frac{Q}{R} - \frac{Q'}{R'}$; c'est l'état final. Elle est aussi remplie lorsqu'on a $\tau = \frac{P}{R - R'} l' \frac{Q}{Q'}$; c'est le moment du premier maximum. Or 1° la différence $R - R'$ est indépendante de l'action de l'air: donc le premier maximum doit être atteint au bout du même temps dans l'air et dans le vide; 2° le premier maximum est atteint d'autant plus vite que les pouvoirs absorbants diffèrent moins et que les pouvoirs émissifs diffèrent davantage : toutes ces conséquences ont été vérifiées par l'expérience; 3° si l'on a $R = R'$, ce qui a lieu pour les substances dont le pouvoir émissif pour la chaleur à basse température est la même, il ne se présente plus de premier maximum, car la valeur de τ devenant infinie, les deux maximas se confondent. Les choses se passent en effet ainsi pour le blanc de céruse et pour le noir de fumée. Il n'y aurait de même d'autre maximum que l'état final si l'on avait $Q = Q'$ et $R \gtrless R'$, c'est-à-dire si les deux substances, avec des pouvoirs émissifs différents, avaient le même pouvoir absorbant.

Après avoir ainsi discuté d'une manière générale et complète, il nous semble, le problème de la détermination des pouvoirs absorbants, nous ferons remarquer que nos expériences sur la réflexion et sur l'émission en donnaient déjà la solution dans deux cas particuliers.

D'abord, en effet, la question peut se résoudre facilement quand les corps que l'on considère sont, comme plusieurs métaux polis, sensiblement dépourvus de pouvoir diffusif. Alors, en effet, toute la portion de la chaleur incidente, qui n'est pas réfléchie régulièrement, pénétrant dans l'intérieur des corps, il suffit, pour avoir les vraies valeurs des pouvoirs absorbants, de retrancher, dans chaque cas, les pouvoirs réflecteurs de l'unité.

En opérant ainsi, on déduirait de nos recherches sur la réflexion métallique les résultats suivants:

Pouvoirs absorbants des métaux polis pour la chaleur venue de différentes sources.

	CHALEUR				
	solaire.	de la lampe à modérateur.	de la lampe Locatelli.	de la lampe à alcool salé.	obscure émise par une lame de cuivre chauffé à 400°.
Acier.	0,42	0,34	0,175	0,12	"
Métal des miroirs.	0,34	0,30	0,145	"	"
Platine.	0,39	0,30	0,17	0,14	0,105
Zinc.	"	0,32	0,19	"	"
Étain.	"	0,32	0,15	"	"
Laiton.	"	0,16	0,07	0,06	0,055
Or.	0,13	"	0,045	"	0,045
Argent plaqué très-brillant.	0,08	0,035	0,025	"	"

Ces valeurs sont applicables, à très-peu près, à toutes les incidences comprises entre 0 et 70 degrés. Elles doivent être un peu fortes pour ceux des métaux auxquels on ne peut pas donner assez de poli pour faire complétement disparaître la diffusion. Quoi qu'il en soit, leur ensemble

montre de la manière la plus évidente combien varie l'absorption de la chaleur, quand la nature des rayons incidents vient à changer.

On peut aussi, quel que soit l'état de la surface des corps que l'on considère, trouver indirectement les pouvoirs absorbants pour la chaleur obscure, en s'appuyant, comme on l'a fait remarquer en commençant, sur le principe de l'égalité des pouvoirs émissifs et absorbants.

D'après ce principe, pour la chaleur venue d'une source à 200 degrés, nos expériences assignent aux pouvoirs absorbants de quelques métaux les valeurs suivantes :

Argent.	0,025
Or.	0,04
Cuivre.	0,05
Platine.	0,10

Elles coïncident, comme on peut le remarquer, avec celles qui sont inscrites dans la dernière colonne du tableau précédent. Quant aux substances telles que le blanc de céruse et l'ocre, dont les pouvoirs émissifs sont, à température basse, égaux à ceux du noir de fumée, elles auraient aussi des pouvoirs absorbants absolus. Enfin le soufre précipité posséderait un pouvoir absorbant notablement moindre, et égal à 0,73 environ.

MÉMOIRE SUR UNE SÉRIE D'ALCALOÏDES HOMOLOGUES AVEC L'AMMONIAQUE;

Par M. Adolphe WURTZ.

Les transformations qu'éprouvent les substances organiques lorsqu'on les soumet à l'action des différents réactifs, ont été depuis une vingtaine d'années l'objet des travaux les plus nombreux et les plus importants. On peut dire que c'est à l'étude attentive de ces transformations que la chimie organique doit les progrès rapides qu'elle a accomplis depuis quelque temps. Parmi les réactions qui ont jeté le plus

de lumière sur la constitution des combinaisons organiques, il faut citer particulièrement ces réactions si nombreuses et si bien étudiées qui sont connues sous le nom de phénomènes de substitution. En examinant avec attention les propriétés des combinaisons dans lesquelles un élément est venu se substituer à un autre élément, le chlore à hydrogène, par exemple, les chimistes ont été amenés à considérer les molécules organiques comme des groupes complexes dans lesquels les éléments sont étroitement unis, et forment, pour ainsi dire, un seul faisceau. En effet, n'est-il pas démontré aujourd'hui que l'on ne retrouve pas dans les combinaisons organiques, pas même dans celles dans lesquelles on a introduit des éléments doués d'affinités puissantes, comme le chlore ou le brome, cette constitution binaire, cet antagonisme entre les éléments que l'on trouve dans les combinaisons salines de la chimie minérale. Ce qui caractérise les composés binaires, et particulièrement les sels, c'est une certaine mobilité, une facilité de transposition des deux éléments ou des deux groupes qui se sont unis. On ne retrouve plus ces traits caractéristiques dans les molécules organiques, bien entendu, en faisant abstraction des sels.

Que l'on compare les propriétés de l'acide chloracétique à celles du chlorure de sodium, et l'on demeurera convaincu que ces deux substances contiennent le même élément, le chlore dans deux modes de combinaisons différents, et que la molécule organique d'acide chloracétique diffère bien dans sa constitution de la molécule binaire du chlorure de sodium à laquelle on a voulu la comparer.

Toutefois, si les molécules organiques doivent être considérées comme des groupes uniques, il est impossible d'admettre, d'un autre côté, que les éléments qui les composent y sont jetés pêle-mêle, sans ordre, sans arrangement et sans prédisposition. Tout ce que nous savons sur la manière dont les combinaisons organiques se dédoublent ou se transforment, nous autorise à penser que dans un

groupe composé, formé par des éléments nombreux, ces éléments n'ont pas tous, les uns à l'égard des autres, les mêmes rapports et les mêmes affinités; qu'en un mot, ils sont arrangés, disposés d'une certaine manière, et que cet arrangement ne saurait être changé sans que la combinaison elle-même soit modifiée dans sa nature et dans ses propriétés.

Quand on étudie la constitution d'un composé organique, on arrive quelquefois à démêler, au milieu d'un groupe complexe formé d'éléments nombreux, un ou plusieurs groupes moléculaires plus simples, plus stables, dont on peut signaler l'origine, et souvent même provoquer et poursuivre le passage dans d'autres combinaisons. Parmi ces groupes moléculaires simples, il faut citer ces hydrogènes carbonés, dont une théorie célèbre admet l'existence dans les alcools et les éthers. Ces groupes alcooliques existent dans un très-grand nombre de composés, et se font remarquer par une certaine stabilité et par la facilité avec laquelle ils passent d'une combinaison dans une autre. Parmi les propriétés les plus curieuses qui les caractérisent, il faut ranger celle de se substituer intégralement à des corps simples, à de l'hydrogène particulièrement, et de tenir, dans les nouveaux composés qui se forment ainsi, la place qu'occupait d'abord la molécule simple.

Cette substitution de molécules simples par des groupes moléculaires, est un fait digne d'attention, et qui me paraît appelé à jeter une vive lumière sur la constitution d'un grand nombre de composés organiques. Quoi qu'on ait pu dire, découvrir cette constitution ce sera toujours un problème des plus importants à résoudre, ce sera toujours le premier pas dans cette voie féconde dans laquelle la science tend à entrer de plus en plus, et qui a pour but la formation artificielle des composés organiques.

En créant, à l'aide des composés minéraux les plus simples, les substances qu'elle dépose dans les organes des végétaux, la nature emploie des procédés que les chimistes

ne sont parvenus ni à imiter ni même à comprendre. Elle arrive à compliquer les molécules organiques avec une facilité dont témoigne la variété même des substances qu'elle sait créer. Comment ne se ferait-il pas que dans certains cas elle emploie pour procédé de complication, précisément cette substitution de molécules simples par des groupes moléculaires composés.

Les considérations qui précèdent font voir toute l'importance que peut acquérir, par la suite, ce cas particulier de la théorie des substitutions. Si, à l'aide des réactions dont il s'agit, on parvenait un jour à compliquer les molécules organiques avec autant de facilité qu'on les décompose aujourd'hui, certes cette création artificielle de substances organiques placerait la science au point de vue théorique à un niveau bien élevé, et conduirait à coup sûr aux applications les plus heureuses.

Les résultats que je vais avoir l'honneur d'exposer à l'Académie, se résument, en quelque sorte, dans la proposition suivante : Les groupes moléculaires composés C^2H^3, C^4H^5, $C^{10}H^{11}$, que l'on a désignés sous le nom de *radicaux alcooliques*, peuvent remplacer dans un composé une molécule d'hydrogène, sans que les propriétés fondamentales du composé soient modifiées par l'effet de cette substitution. Si l'on prend un des composés hydrogénés les plus simples, l'ammoniaque, on peut remplacer dans cet alcali volatil une molécule d'hydrogène par une molécule de méthyle C^2H^3, d'éthyle C^4H^5, d'amyle $C^{10}H^{11}$, et l'on obtient une série de composés qui ont une analogie de propriétés frappante avec l'ammoniaque elle-même. Ce sont des bases puissantes, je les désigne sous le nom de *méthylamine*, d'*éthylamine* et d'*amylamine*. Je les avais d'abord appelées méthylamide et éthylamide, pour mieux exprimer leur constitution; mais je crois devoir préférer les noms précédents, qui ont la même terminaison que ceux des autres alcalis organiques.

Ces bases, que je désignerai sous la dénomination géné-



rale d'*ammoniaques composées*, se forment dans des circonstances variées.

Je les ai obtenues d'abord par trois réactions différentes :

Par l'action de la potasse sur les éthers cyaniques ;

Par l'action de la potasse sur les éthers cyanuriques ;

Par l'action de la potasse sur les urées.

Quelques formules feront comprendre ces réactions d'une manière précise :

$$\underbrace{C^2AzO^2,\ HO}_{\text{Acide cyanique.}} + 2KO + 2HO = \underbrace{CO^2,\ KO}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{H^3Az.}_{\text{Ammoniaq.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^2H^3O}_{\text{Ether méthylcyanique.}} + 2KO + 2HO = 2CO^2,\ KO + \underbrace{C^2H^5Az.}_{\text{Methylamine.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^4H^5O}_{\text{Éther cyanique.}} + 2KO + 2HO = 2CO^2,\ KO + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^{10}H^{11}O}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2KO + 2HO = 2CO^2,\ KO + \underbrace{C^{10}H^{13}Az.}_{\text{Amylamine.}}$$

L'acide cyanurique et les éthers cyanuriques étant polymériques avec les composés cyaniques correspondants, il suffirait de multiplier les formules précédentes par 3 pour expliquer le second mode de formation des ammoniaques composées. Quant aux urées, voici comment elles donnent naissance à ces bases :

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée ordinaire.}} + 2KO + 2HO = \underbrace{2CO^2,\ KO}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{H^3Az}_{\text{Ammoniaq.}} + \underbrace{H^3Az.}_{\text{Ammon.}}$$

$$\underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}} + 2KO + 2HO = 2CO^2,\ KO + H^3Az + \underbrace{C^2H^5Az.}_{\text{Méthylamine.}}$$

$$\underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}} + 2KO + 2HO = 2CO^2,\ KO + H^3Az + \underbrace{C^4H^7Az.}_{\text{Éthylamine.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}} + 2KO + HO = 2CO^2,\ KO + H^3Az + \underbrace{C^{10}H^{13}Az.}_{\text{Amylamine.}}$$

M. Hofmann vient de découvrir un mode de formation

extrêmement intéressant de ces bases. Il les obtient en faisant réagir l'ammoniaque sur les éthers bromhydriques et iodhydriques. L'équation suivante rend compte de cette réaction, qui, entre les mains de M. Hofmann, a été si féconde en résultats importants :

$$\underbrace{C^4 H^5 Br}_{\text{Éther bromhydrique.}} + Az H^3 = \underbrace{H Br, C^4 H^7 Az.}_{\text{Bromhydrate d'éthylamine.}}$$

Les ammoniaques composées se forment encore dans d'autres circonstances, comme, par exemple, dans la distillation sèche des substances azotées. Il y a plusieurs années déjà, M. Anderson a isolé de l'huile animale une base très-volatile qu'il avait nommée *petinine*, et dont il avait représenté la composition par la formule $C^8 H^{10} Az$. M. Gerhardt a fait voir que les analyses de M. Anderson s'accordent tout aussi bien avec la formule $C^8 H^{11} Az$, d'après laquelle la petinine vient se ranger au nombre des ammoniaques : c'est la butylamine ou l'ammoniaque butyrique. Enfin on a signalé la formation des ammoniaques composées dans différentes réactions auxquelles on peut soumettre les alcalis organiques naturels. C'est ainsi que M. Rochleder a obtenu la méthylamine, en traitant la caféine par le chlore, et que moi-même j'ai obtenu cette base en distillant la caféine avec la potasse caustique. Dans un travail tout récent, M. Wertheim a signalé la formation des ammoniaques composées dans la distillation de la morphine et de la narcotine avec la potasse. Il a même obtenu, en distillant cette dernière base avec la potasse, l'ammoniaque correspondante à l'acide métacétique ou propionique, et qu'il convient d'appeler *propylamine*. Nul doute que les chimistes ne découvriront d'autres modes de formation de ces alcaloïdes que leur grande analogie avec l'ammoniaque a fait souvent confondre avec cette base (1).

(1) C'est ainsi que je m'exprimais dans la première Note dans laquelle j'ai d'abord fait connaître l'existence des ammoniaques composées. (*Comptes rendus*, tome XXVIII, page 223, 12 février 1849.)

Préparation et propriétés de la méthylamine. — Le procédé à l'aide duquel j'ai obtenu cette base ne diffère pas de celui que les chimistes emploient pour préparer l'ammoniaque. Le chlorhydrate de méthylamine, parfaitement desséché, est mélangé avec deux fois son poids de chaux vive, et le mélange est introduit dans un long tube fermé par un bout, de manière qu'il en occupe la moitié, l'autre moitié étant remplie avec des fragments de potasse caustique. On y adapte un tube de dégagement qui va se rendre sous une éprouvette remplie de mercure. On chauffe légèrement le tube, en commençant par le bout fermé. Le gaz méthyliaque, déplacé par la chaux, se dégage en abondance, et va se rendre dans l'éprouvette remplie de mercure. La disposition de l'appareil fort simple que je viens de décrire, permet de régler très-facilement le dégagement du gaz, qui n'est jamais mêlé de beaucoup d'air, le tube se trouvant presque entièrement rempli par le mélange.

Ainsi préparée, la méthylamine est un gaz non permanent. A quelques degrés au-dessous de o, elle se condense en un liquide fort mobile, qui ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther.

Dans l'air très-humide, le gaz méthyliaque condense de la vapeur d'eau. Son odeur est fortement ammoniacale. Quelquefois, lorsqu'il n'est pas tout à fait pur, on distingue, à côté de cette odeur si forte, celle qui se dégage de la marée un peu avancée.

Sa densité de vapeur a été déterminée au laboratoire de M. Regnault, par M. Izarn, à l'aide d'un procédé dont on trouvera la description plus loin. Prise à 43 degrés, elle est égale à 1,08. La densité théorique est de 1,0731 pour 4 volumes.

Le gaz méthyliaque est le plus soluble de tous les gaz que l'on connaît jusqu'à présent. A la température de 12°,5, $0^{gr},650$ d'eau, contenus dans une petite ampoule et introduits dans le gaz, en ont dissous 750 centimètres cubes. D'après

cette expérience, 1 volume d'eau dissoudrait, à 12°,5, 1153,9 ou, en nombres ronds, 1150 volumes de gaz méthyliaque. Dans une autre expérience qui avait été faite sur un gaz moins pur, j'avais trouvé que 1 volume d'eau ne prenait que 1040 volumes de ce gaz. Une température plus élevée diminue cette solubilité, comme on devait s'y attendre. A 25 degrés, l'eau n'en prend plus que 959 fois son volume.

Le gaz méthyliaque est fortement alcalin. Comme l'ammoniaque, il bleuit instantanément le papier de tournesol rougi, et répand des fumées blanches très-épaisses au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Il absorbe un volume égal au sien de gaz chlorhydrique, et se condense avec lui sous la forme d'un sel blanc et solide, qui s'attache, comme le sel ammoniac, aux parois de l'éprouvette, mais qui tombe en déliquescence dès qu'il a le contact de l'air humide.

Le gaz méthyliaque se condense avec la moitié de son volume d'acide carbonique sec en un corps blanc et solide, analogue au carbonate d'ammoniaque anhydre. Il se distingue de l'ammoniaque par la propriété suivante : au contact d'une bougie allumée, il prend feu, et brûle avec une flamme jaunâtre, livide, comme celle de toutes les substances combustibles qui renferment de l'azote. En brûlant, il donne naissance à de l'eau, de l'acide carbonique et de l'azote; lorsque la combustion est incomplète, ces gaz sont mélangés avec une petite quantité de cyanogène ou d'acide prussique.

La composition du gaz méthyliaque se représente par la formule

$$C^2H^5Az = 4 \text{ volumes.}$$

Je me suis servi, pour en faire l'analyse, de trois méthodes différentes qui m'ont fourni des résultats concordants : la première consiste à brûler le gaz dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène. Pour que la combustion soit complète, il est bon de mélanger le gaz à analyser avec trois fois son volume d'oxygène sec, et d'ajouter au mé-

lange, d'après le conseil de M. Regnault, une certaine quantité de gaz de la pile parfaitement desséché. En employant le procédé précédent, j'ai obtenu, en me servant d'un eudiomètre ordinaire, des résultats qui conduisent à la formule précédente, mais qui sont loin de présenter le degré de précision que l'on obtient si facilement avec l'instrument de M. Regnault.

On voit, en effet, que 4 volumes de gaz méthyliaque absorbent, pour brûler complétement, 9 volumes d'oxygène, et produisent 4 volumes d'acide carbonique, comme le font voir, d'une manière approchée, les chiffres suivants :

	I.	II.
Gaz méthyliaque.........	23,3	26,5
Oxygène................	67,7	71,0
Résidu de la combustion....	49,0	51,8
Acide carbonique.........	23,2	26,0
Azote	12,5	14,5
Oxygène absorbé........	54,4	59,7

Une méthode d'analyse, élégante et rapide, consiste à chauffer le gaz avec du potassium dans une cloche courbe. Il se forme du cyanure de potassium, et il se dégage de l'hydrogène pur.

Cette réaction est représentée par la formule suivante :

$$C^2 H^5 Az + K = C^2 Az K + H^5.$$

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus à l'aide de ce procédé :

	I.	II.
Gaz employé	37,5	31,5
Hydrogène...........	99,0	81,5

I. 34 parties de cet hydrogène brûlées avec de l'oxygène en ont absorbé 17 parties.

II. 44p,8 de cet hydrogène brûlés avec de l'oxygène en ont absorbé 21p,7.

Pour corroborer les résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes, j'ai fait dissoudre une certaine quantité de gaz méthyliaque dans l'eau, j'ai saturé la dissolution par l'acide chlorhydrique, et j'ai précipité le chlorhydrate par le chlorure de platine ; j'ai obtenu un sel double de méthyl-

amine et de platine, dont l'analyse a donné des résultats s'accordant parfaitement bien avec la formule

$C^2H^5Az.$

Il me reste à indiquer quelques-unes des propriétés de la solution de méthylamine.

Cette solution possède l'odeur forte du gaz lui-même. Elle est caustique et brûlante au plus haut degré. Lorsqu'on la fait bouillir, elle perd le gaz qu'elle tient en dissolution. Elle réagit sur un grand nombre de dissolutions métalliques, comme le fait l'ammoniaque elle-même. Elle en précipite les oxydes, et quelquefois un excès de réactif redissout le précipité.

Les sels de magnésie, de manganèse, de fer, de bismuth, de chrome, d'urane, d'étain, sont précipités par la méthylamine comme par l'ammoniaque.

Les sels de zinc sont d'abord précipités en blanc, et le précipité disparaît dans un grand excès de réactif.

Les sels de cuivre sont précipités en blanc bleuâtre, et un excès de réactif redissout facilement le précipité, de manière à former une liqueur d'un bleu foncé analogue à l'eau céleste.

Les sels de cadmium sont précipités par la dissolution de méthylamine en blanc, mais le précipité ne se redissout pas dans un excès de réactif. On sait que le précipité que forme l'ammoniaque dans les sels de cadmium se dissout très-facilement lorsqu'on ajoute cette base en excès.

Les sels de nickel et de cobalt se comportent comme les sels de cadmium. Les oxydes précipités sont insolubles dans un excès de méthylamine.

L'acétate de plomb est à peine troublé par ce réactif, tandis que le nitrate de plomb est précipité complétement.

Les sels de protoxyde de mercure sont précipités en noir par la méthylamine comme par l'ammoniaque. Le sublimé corrosif donne un précipité blanc floconneux, insoluble dans un excès de réactif.

Le nitrate d'argent est précipité complétement par la

méthylamine; l'oxyde d'argent, précipité soit par cet alcaloïde, soit par la potasse, se dissout facilement dans un excès de méthylamine. Lorsqu'on abandonne cette solution à l'évaporation spontanée, il s'en précipite un corps noir renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'argent, et qui est probablement le composé correspondant à l'argent fulminant. Toutefois cette substance ne fait explosion ni par le choc ni par la chaleur.

Le chlorure d'argent lui-même se dissout dans la solution de méthylamine.

Le chlorure d'or est précipité en jaune brunâtre par cette base; un excès de réactif dissout très-facilement le précipité, en formant une liqueur d'un rouge orangé.

Une solution concentrée de chlorure de platine donne, avec la méthylamine, un dépôt cristallisé en paillettes jaune-orangé, et formé par du chlorhydrate double de méthylamine et de platine. Pour peu que la dissolution du sel platinique soit un peu étendue, ce dépôt ne se forme pas.

Avant de passer à la description des sels de méthylamine, je vais indiquer quelques réactions dans lesquelles cette base se décompose.

J'ai déjà parlé de l'action du potassium sur ce gaz qui donne naissance finalement à de l'hydrogène et du cyanure de potassium. En suivant cette réaction avec attention, il est facile de s'apercevoir qu'elle se décompose en deux phases. Au commencement de la réaction, lorsque la chaleur est modérée, le volume du gaz augmente peu, et le résidu renferme probablement un composé analogue à l'amidure de potassium :

$$C^2(H^4K)Az \quad \text{ou} \quad Az\left\{\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \\ K \end{matrix}\right\}.$$

Lorsque la température s'élève, ce composé intermédiaire, que je n'ai pas étudié, et dont je puis seulement soupçonner l'existence, doit se décomposer en hydrogène et en cyanure de potassium. C'est alors que le volume du gaz augmente, de manière à atteindre les proportions indiquées

gouttelettes d'un liquide huileux, probablement l'analogue de l'éthylamine bichlorée (1).

Le brome réagit de la même manière; il se forme du bromhydrate de méthylamine (2), et un composé bromé soluble, en partie, dans le liquide aqueux chargé du bromhydrate de méthylamine.

Action de l'iode sur la méthylamine. — L'iode réagit instantanément sur la solution de méthylamine, en se transformant en une poudre d'un rouge grenat. La liqueur qui se colore à peine, lorsqu'on évite d'employer un excès d'iode, renferme de l'*iodhydrate de méthylamine*. Le composé rouge et insoluble, qui se forme dans cette réaction, est la *méthylamine biiodée*. Sa composition se représente par la formule

$$C^2 (H^3 I^2) Az,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},372$ de matière m'ont donné 0,622 d'iodure d'argent.

II. $0^{gr},363$ de matière provenant d'une autre préparation m'ont donné 0,596 d'iodure d'argent.

III. $0^{gr},725$ de matière m'ont donné 0,102 d'eau et 0,1095 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.		
	I.	II.	III.	C^2....	12	4,27
Carbone..	»	»	4,12	H^3...	3	1,06
Hydrogène	»	»	1,57	I^2...	252	89,32
Iode.....	90,35	88,70	»	Az...	14	5,35
Azote....	»	»	»		281	100,00

La méthylamine biiodée se décompose par l'action de la chaleur, sans donner lieu à une explosion, comme on le remarque avec l'iodure d'azote.

Elle se dissout dans l'alcool, et paraît être décomposée par ce liquide. Il reste, après l'évaporation de la solution

(1) *Voyez* à la page 474.

(2) *Voyez* son analyse à la page 459.

alcoolique, un enduit brun qui ne possède aucun des caractères d'une substance bien définie.

La potasse caustique décompose la méthylamine biiodée. Il se forme, outre l'iodure de potassium, une petite quantité d'une matière qui possède une odeur fort pénétrante, et il reste, comme résidu insoluble, quelques flocons d'une matière jaune, que je n'ai pas examinée. J'ai seulement constaté que cette matière jaune n'est pas de l'iodoforme.

Chlorhydrate de méthylamine. — J'ai préparé ce sel en saturant, par l'acide chlorhydrique, la méthylamine obtenue par l'action de la potasse sur l'éther méthylcyanurique. L'appareil dans lequel il convient de faire cette opération, se compose d'un ballon surmonté d'un serpentin réfrigérant. Les vapeurs aqueuses se condensent dans ce serpentin et se séparent du gaz méthyliaque, qui va se condenser dans un récipient renfermant un peu d'eau pure. La décomposition complète de l'éther méthylcyanurique, par une lessive de potasse, est une opération très-longue. On peut en abréger la durée en fondant cet éther avec de l'hydrate de potasse solide auquel on n'ajoute qu'une petite quantité d'eau.

La solution dense et extrêmement caustique de méthylamine que l'on obtient ainsi, est saturée par l'acide chlorhydrique et évaporée à siccité. Le résidu se dissout facilement dans l'alcool absolu et bouillant, et cristallise par le refroidissement en belles et larges feuilles, qui offrent des reflets irisés au moment de leur formation.

Le chlorhydrate de méthylamine est un sel déliquescent; il ne fond qu'au-dessus de 100 degrés, et se distingue déjà par cette propriété du chlorhydrate d'éthylamine fusible au bain-marie. Chauffé en vase ouvert à une température très-élevée, il se volatilise en vapeurs fort épaisses qui se condensent en une poudre blanche à la surface des corps froids.

En traitant, soit une solution aqueuse, soit une solution alcoolique de ce sel, par un amalgame de potassium, j'ai observé un dégagement d'hydrogène, et la liqueur est de-

venue alcaline. Jusqu'à présent je n'ai pas réussi à préparer, à l'aide de cette réaction, l'amalgame de méthylammonium correspondant au composé remarquable qui est connu sous le nom d'*amalgame d'ammonium*. Je n'ai pas eu plus de succès en soumettant à l'action de la pile une coupelle solide, formée par du chlorhydrate de méthylamine et renfermant dans sa cavité une certaine quantité de mercure.

Le chlorhydrate de méthylamine m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{gr},403 de matière m'ont donné 0,258 d'acide carbonique et 0,319 d'eau.

0^{gr},3105 de matière précipités par le nitrate d'argent m'ont donné 0,658 de chlorure d'argent.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone.....	17,45	C^2.....	12,0	17,77
Hydrogène ..	8,78	H^6......	6,0	8,88
Chlore......	52,45	Cl......	35,5	52,52
Azote.......	»	Az.	14,0	20,83
			67,5	100,00

et conduisent à la formule

$$C^2H^5Az, ClH.$$

Chlorhydrate double de méthylamine et de platine. — Ce sel forme de belles écailles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau bouillante et cristallisant par le refroidissement. L'alcool ne les dissout pas. Quand on le chauffe, il noircit, émet des vapeurs très-abondantes, et laisse un résidu de platine mêlé à du charbon qui brûle à l'air.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. 0^{gr},3585 de matière m'ont donné par la calcination 0,1485 de platine.

II. 0^{gr},411 de matière m'ont donné 0,739 de chlorure d'argent.

III. 0^{gr},693 de matière m'ont donné 0,1345 d'acide carbonique et 0,180 d'eau.

IV. 0^{gr},3375 de chlorhydrate double de méthylamine et de platine préparé à l'aide du gaz méthyliaque pur m'ont donné 0,1385 de platine. (Dans cette expérience on a perdu un peu de matière par déflagration.)

V. $0^{gr},406$ du même échantillon m'ont donné 0,734 de chlorure d'argent.

VI. $0^{gr},946$ de matière provenant de la même préparation m'ont donné 0,174 d'acide carbonique et 0,215 d'eau.

VII. $0^{gr},4575$ de chlorhydrate double de méthylamine et de platine m'ont donné 0,191 de platine.

VIII. $0^{gr},6755$ de la même préparation m'ont donné 0,130 d'acide carbonique et 0,162 d'eau.

Les deux dernières analyses ont été faites avec une préparation obtenue dans la réaction de la potasse sur la caféine. La méthylamine qui s'est dégagée a été saturée par l'acide chlorhydrique, et le sel obtenu a été précipité par le chlorure de platine.

Les nombres précédents donnent, en centièmes :

	Expériences.			Échantillon préparé à l'aide du gaz méthyliaque pur.			Échantillon obtenu par l'action de la potasse sur la caféine.		Théorie.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.			
Carbone..	"	"	5,3	"	"	5,0	"	5,3	C^2..	12,0	5,0
Hydrogène	"	"	2,8	"	"	2,5	"	2,6	H^6.	6,0	2,5
Chlore ...	"	44,4	"	"	44,5	"	"	"	Cl^3.	106,5	44,9
Platine...	41,4	"	"	41,0	"	"	41,7	"	Pt..	98,6	41,5
Azote	"	"	"	"	"	"	"	"	Az.	14,0	6,1
										237,1	100,0

Chlorhydrate double d'or et de méthylamine — Lorsqu'on mélange une dissolution de chlorhydrate de méthylamine avec une solution de chlorure d'or, il ne se forme pas de précipité ; mais par l'évaporation et le refroidissement de la liqueur concentrée et chaude, on obtient de magnifiques aiguilles d'un jaune d'or, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'analyse de ce sel double a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},405$ de matière décomposés par la chaux au rouge m'ont donné 0,619 de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},6375$ de matière m'ont donné 0,071 d'acide carbonique et 0,092 d'eau.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.			Calcul.	
	I.	II.			
Carbone....	»	3,03	C^2.....	12	3,21
Hydrogène..	»	1,60	H^6.....	6	1,60
Chlore.....	37,82	»	Cl^4....	142	38,07
Or.	»	»	Au....	199	53,35
Azote......	»	»	Az.....	14	3,77
				373	100,00

et conduisent à la formule

$$C^2H^5Az,\ HCl,\ AuCl^3.$$

Chlorhydrate double de méthylamine et de mercure. — On obtient ce sel double en évaporant un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate de méthylamine et de bichlorure de mercure. La dissolution très-concentrée fournit des cristaux volumineux de chlorhydrate double de méthylamine et de mercure,

$$C^2H^5Az,\ HCl,\ HgCl.$$

Bromhydrate de méthylamine. — Je l'ai obtenu en étudiant l'action du brome sur la méthylamine. C'est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallisant en lames larges et brillantes de sa dissolution alcoolique. Les cristaux présentent un aspect gras et sont très-déliquescents.

Ce sel m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

0gr,413 de matière m'ont donné 0,210 d'eau et 0,165 d'acide carbonique.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.	
Carbone.....	10,89	C^2.....	12,0	10,87
Hydrogène...	5,65	H^6.....	6,0	5,43
Azote.......	»	Az....	14,0	12,68
Brome......	»	Br.....	78,4	71,02
			110,4	100,00

et s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^2H^5Az,\ HBr.$$

Iodhydrate de méthylamine. — Ce sont des lames incolores qui brunissent à l'air ; elles sont fort déliquescentes et fort solubles dans l'eau et dans l'alcool. Leur composition se représente par la formule

$$C^2H^5Az, HI.$$

J'ai obtenu ce sel, comme produit secondaire, en faisant réagir l'iode sur la méthylamine.

Azotate de méthylamine. — On prépare ce sel directement, en saturant la méthylamine aqueuse par l'acide azotique. Par l'évaporation de la dissolution, on obtient de beaux prismes droits rhomboïdaux, fort allongés et ressemblant beaucoup aux cristaux que forme l'azotate d'ammoniaque. Ils sont déliquescents et fort solubles dans l'eau et dans l'alcool. Par la distillation, ils se décomposent en fournissant des produits gazeux et des gouttelettes huileuses, insolubles dans l'eau.

L'analyse de ce sel m'a donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},4185$ de matière m'ont donné 0,188 d'acide carbonique et 0,243 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.	
Carbone.....	12,22	C^2......	12	12,77
Hydrogène...	6,44	H^6......	6	6,38
Azote.......	»	Az^2.....	28	29,79
Oxygène.....	»	O^6......	48	51,06
			94	100,00

Sulfate de méthylamine. — Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il ne cristallise pas.

Lorsqu'on évapore une solution de ce sel avec du cyanate de potasse et qu'on reprend le résidu sec par l'alcool, celui-ci extrait une urée artificielle, qui forme une combinaison cristallisable avec l'acide nitrique, et qui est à l'urée ordinaire ce que la méthylamine est à l'ammoniaque.



C'est la méthylurée

$$C^2\left\{\begin{matrix}H^3\\C^2H^3\end{matrix}\right\}Az^2O^2 = C^4H^6Az^2O^2.$$

Le cyanate de méthylamine éprouve donc, sous l'influence d'une chaleur modérée, une transformation analogue à celle que subit le cyanate d'ammoniaque lorsque ce sel se transforme en urée.

Carbonate de méthylamine. — Ce sel peut être obtenu par la distillation d'un mélange de chlorhydrate de méthylamine fondu avec du carbonate de chaux.

On obtient, comme produit de cette distillation, un liquide très-épais au milieu duquel se trouve empâtée une matière concrète. La matière solide est du carbonate de méthylamine anhydre; le liquide épais est une dissolution extrêmement concentrée de carbonate de méthylamine. Dans la distillation du mélange du chlorhydrate de méthylamine avec du carbonate de chaux, il se forme donc une certaine quantité de carbonate de méthylamine anhydre, tandis que l'eau qui se trouve mise en liberté, liquéfie du carbonate de méthylamine hydraté. J'ai essayé de préparer ce dernier sel en chauffant à une douce chaleur le contenu du récipient. Le carbonate anhydre se dissout en partie, l'autre partie se volatilise; et si l'on refroidit fortement la partie liquéfiée, il s'en sépare des cristaux prismatiques assez durs de carbonate de méthylamine hydraté. Je n'ai cependant pas obtenu ce sel à l'état de pureté. Comme le montrera l'analyse suivante, il était mélangé avec du carbonate anhydre. J'ai plusieurs fois analysé les cristaux dont je viens d'indiquer la préparation, mais j'ai toujours obtenu plus de carbone et moins d'hydrogène que n'exige la formule

$$C^2H^5Az, CO^2, HO$$

Voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus :

I. $0^{gr},247$ de matière m'ont donné 0,280 d'acide carbonique et 0,210 d'eau.

II. $0^{gr},466$ de matière m'ont donné 0,549 d'acide carbonique et 0,403 d'eau.

Ces el[illegible]res donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.					
	I.	II.	$C^2H^5Az\,CO^2$.			$C^2H^5Az\,CO^2, HO$.		
Carbone	30,8	32,1	C^2.	18	33,96	C^2.	18	29,03
Hydrog.	9,4	9,6	H^5.	5	9,43	H^6.	6	9,67
Oxygèn.	»	»	O^2.	16	30,18	O^3.	24	38,71
Azote..	»	»	Az	14	26,43	Az.	14	22,59
				53	100,00		62	100,00

Ces résultats prouvent que j'ai soumis à l'analyse un mélange et non une combinaison définie. Si j'avais pu faire la préparation précédente sur une grande échelle, nul doute que j'eusse obtenu un composé bien défini.

Quoi qu'il en soit, le carbonate de méthylamine est un sel très-déliquescent, fortement alcalin et volatil, même à la température ordinaire. Quand on le chauffe, il émet une vapeur incolore, fortement ammoniacale et inflammable.

Action de la méthylamine sur le protochlorure de platine. — Lorsqu'on traite le protochlorure de platine délayé dans un peu d'eau par une solution concentrée de méthylamine, on observe un dégagement de chaleur, et le protochlorure brun-olive se transforme en une poudre d'un vert de chrome. Ce composé, insoluble dans l'eau, correspond au sel vert de Magnus, comme le fait voir la détermination suivante :

$0^{gr},3695$ de matière m'ont donné par la calcination 0,221 de platine, soit 59,75 pour 100 de platine.

La formule $2(Pt\,Cl, C^2H^5Az)$ exige 59,72 de platine, ce qui s'accorde tout à fait avec le résultat de l'expérience.

Lorsqu'on chauffe ce composé vert avec de l'acide azotique, il se dégage des vapeurs rutilantes, et il se précipite une poudre grise, probablement du platine. La liqueur filtrée, qui est jaune, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux qui constituent sans doute le composé analogue au sel de Gros. Je ne l'ai pas obtenu en assez grande quantité pour pouvoir le soumettre à l'analyse.

Rien n'est plus facile que d'obtenir, avec la méthylamine, des composés analogues aux sels de Reiset.

Pour cela, il suffit d'introduire dans un matras d'essayeur le sel 2 (PtCl, C^2H^5Az) correspondant au sel vert de Magnus, de le traiter par un excès de méthylamine, de fermer le matras à la lampe, et de le chauffer pendant quelque temps au bain-marie. Le précipité se dissout peu à peu, et il ne reste, à la fin de l'expérience, qu'une petite quantité d'une poudre noire insoluble. Après avoir brisé la pointe du matras, on fait bouillir la liqueur pour recueillir l'excès de méthylamine, et on la filtre. La solution presque incolore qu'on obtient ainsi, est évaporée en consistance sirupeuse, et finit par se prendre en une masse cristalline. Ces cristaux ont été séparés, par expression entre du papier, de l'eau mère colorée qui les imprégnait, et ont été purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau, et finalement dans l'alcool, dans lequel ils se dissolvent moins facilement que dans l'eau.

La composition de ce sel s'exprime par la formule

$$C^4H^9PtAz^2, HCl = \left\{ \begin{matrix} C^2 \quad H^5 \quad Az \\ C^2 \left\{ \begin{matrix} H^4 \\ Pt \end{matrix} \right\} Az \end{matrix} \right\} HCl,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},312$ de matière m'ont donné 0,156 de platine.

II. $0^{gr},566$ de matière m'ont donné 0,2545 d'acide carbonique et 0,255 d'eau.

III. $0^{gr}6945$ de matière provenant d'une autre préparation m'ont donné 0,315 d'acide carbonique et 0,327 d'eau.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie. $C^4H^9PtAz^2$, HCl.		
	I.	II.	III.			
Carbone...	»	12,28	12,36	C^4....	24,0	12,28
Hydrogène.	»	5,00	5,22	H^{10}...	10,0	5,09
Platine....	50,00	»	»	Pt....	98,6	50,28
Chlore....	»	»	»	Cl....	35,5	18,10
Azote.....	»	»	»	Az^2...	28,0	14,25
					196,1	100,00

Ce sel, chauffé à 160 degrés, a laissé dégager du gaz méthyliaque. Le résidu s'est redissous entièrement dans l'eau chaude, sauf un léger résidu de platine provenant sans doute d'une décomposition partielle. La solution aqueuse a laissé déposer, par le refroidissement, de petits cristaux brillants, moins solubles dans l'eau que ceux du sel précédent. La base platinée qu'ils renferment diffère de la base qui entre dans le composé dont je viens de communiquer l'analyse. Quant à présent, mes expériences ne sont ni assez nombreuses ni assez concluantes pour me permettre d'indiquer avec certitude la composition de cette seconde base platinée.

Oxalate de méthylamine. — Lorsqu'on sature l'acide oxalique par la méthylamine, on obtient une dissolution qui peut être évaporée en consistance sirupeuse, et qui ne cristallise que très-difficilement. Elle renferme

$$C^2H^5Az, C^2HO^4,$$

comme le prouve la détermination suivante :

0gr,384 de matière précipités par le chlorure de calcium m'ont donné 0,3846 de sulfate de chaux, correspondant à 0,2289 de C^2HO^4.

D'après cette détermination, 100 d'oxalate de méthylamine renfermeraient 59,6 pour 100 d'acide oxalique. La formule précédente exige 59,2 pour 100.

Par la distillation sèche, l'oxalate de méthylamine se transforme en eau et en *méthyloxamide*. Cette transformation est même beaucoup plus nette et plus complète que celle que subit le sel ammoniacal correspondant : la raison en est que la méthyloxamide se volatilise beaucoup plus facilement que l'oxamide, et vient se condenser dans le col de la cornue sous forme d'aiguilles longues et fines qui s'entre-croisent dans tous les sens.

Méthyloxamide. — On prépare cette substance très-facilement en faisant réagir une dissolution de méthylamine sur l'éther oxalique. La réaction s'accomplit immédiatement avec dégagement de chaleur, et donne lieu à la for-

mation d'un magma blanc, formé d'aiguilles fines qui se dissolvent facilement dans l'eau chaude. Par le refroidissement de cette dissolution, la méthyloxamide cristallise sous forme de longues aiguilles entrelacées les unes dans les autres. Elle est moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Les alcalis dédoublent cette substance avec facilité, en dégageant de l'ammoniaque et en s'emparant de l'acide oxalique régénéré. L'acide phosphorique anhydre le charbone.

La composition de la méthyloxamide se représente par la formule suivante :

$$C^4 H^4 Az \Theta^2 = C^2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C^2 H^3 \end{matrix} \right\} O^2 Az,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

$0^{gr},322$ de matière cristallisée dans l'alcool m'ont donné 0,4875 d'acide carbonique et 0,203 d'eau.

	Expérience.		Théorie.	
Carbone......	41,25	C^4......	24	41,37
Hydrogène....	6,99	H^4.....	4	6,89
Azote........	»	Az.....	14	24,13
Oxygène......	»	O^2......	16	27,61
			58	100,00

Oxalate acide de méthylamine. — Il est facile de préparer ce sel en ajoutant à l'oxalate neutre de méthylamine une quantité d'acide oxalique égale à celle qu'il contient déjà. Le sel acide cristallise plus facilement que le sel neutre. Il se dépose de sa dissolution alcoolique, sous forme de petites lamelles.

Acide méthyloxamique. — Lorsqu'on chauffe l'oxalate acide de méthylamine à une température de 160 degrés environ, il se décompose ; 2 équivalents d'eau sont éliminés, et il se forme de l'acide méthyloxamique correspondant à l'acide oxamique dont le mode de formation est complétement analogue. Cet acide méthyloxamique reste en partie dans le résidu, tandis qu'une autre portion se volatilise, et recouvre quelquefois le col de la cornue sous la forme d'un sublimé cristallin. On peut s'en assurer en interrompant l'opération à ce moment-là, et en traitant le sublimé cris-

tallise et fortement acide par un sel de chaux. Ce sel ne sera pas précipité.

L'acide méthyloxamique ne se forme cependant qu'en petite quantité dans cette opération; car, en même temps qu'une partie du bioxalate de méthylamine se transforme en acide méthyloxamique, une autre partie de ce sel, et la plus considérable, perd continuellement de l'acide oxalique, et tend à se transformer en oxalate neutre. L'acide oxalique, qui devient libre, se transforme pendant tout le cours de l'opération en oxyde de carbone, acide carbonique et eau. Quant à l'oxalate neutre qui se forme, il se transforme en méthyloxamide qui ne tarde pas à cristalliser dans le col de la cornue. L'apparition de ce produit est donc un indice de la transformation d'une partie de l'oxalate acide en oxalate neutre. On peut alors interrompre l'opération pour ajouter au résidu un peu d'acide oxalique libre pour remplacer celui qui s'est décomposé en produits gazeux.

Quand on juge que l'opération est terminée, il faut chercher l'acide méthyloxamique dans le produit distillé et dans le résidu. On le dissout dans l'eau chaude; on sature par la craie et l'on filtre. Par le refroidissement de la liqueur concentrée, on obtient un mélange de cristaux de méthyloxamate de chaux et de méthyloxamide qu'il est facile de distinguer et de séparer; car il suffit de les chauffer pour que la méthyloxamide se volatilise, et que le sel de chaux, fixe et stable, reste sans se décomposer. On le purifie en le redissolvant dans l'eau chaude d'où il se dépose, par le refroidissement, sous forme de petits cristaux parfaitement nets.

La composition du méthyloxamate de chaux sec se représente par la formule

$$\mathrm{CaO,\ C^6H^4AzO^5} \;=\; \mathrm{CaO,\ C^4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{C^2H^3}\end{matrix}\right\}\mathrm{AzO^5},$$

0gr,411 de matière chauffés d'abord à 120, puis à 160 degrés, ont perdu 0,071 d'eau, soit 17,2 pour 100, et 0,340 du sel sec ont donné 0,190 de sulfate de chaux.

0gr,214 du sel sec brûlés avec du chromate de plomb m'ont donné 0,230 d'acide carbonique. L'eau a été perdue.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone......	29,26	C^6......	36	29,50
Hydrogène....	»	H^4.....	4	3,27
Azote........	»	Az.....	14	11,47
Oxygène......	»	O^5......	40	32,81
Chaux	23,00	CaO....	28	22,95
			122	100,00

Préparation et propriétés de l'éthylamine.

J'ai obtenu cette base en décomposant le chlorhydrate d'éthylamine par la chaux. L'appareil est disposé exactement comme je l'ai indiqué en décrivant la préparation de la méthylamine ; seulement, comme l'éthylamine se condense facilement et est liquide à la température ordinaire, on fait arriver le tube de dégagement dans un matras d'essayeur entouré de glace, ou, mieux encore, d'un mélange réfrigérant.

L'éthylamine, mise en liberté par une chaleur modérée, distille et va se condenser dans le récipient.

A l'état de pureté, c'est un liquide léger, mobile, et parfaitement limpide. Il bout à 18°,7. Versé sur la main, il se volatilise instantanément en produisant la sensation d'un froid très-vif. Il ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther. A la température de 8 degrés, j'ai trouvé sa densité = 0,6964. La densité de vapeur de l'éthylamine, qu'il était trop difficile de déterminer rigoureusement à l'aide des procédés ordinairement en usage dans les laboratoires de chimie, a été prise par M. Izarn à l'aide d'une méthode nouvelle. Je ne puis mieux faire que de communiquer ici la Note que cet habile physicien a bien voulu me remettre à cet égard.

« La densité de vapeur de l'éthylamine et de la méthylamine a été prise dans le laboratoire de M. Regnault, avec un appareil qui n'a pas encore été décrit, mais dont l'eudiomètre de M. Regnault (*Annales de Chimie et de*

Physique, 3e série, tome XXIV, *Pl. IV*, *fig.* 3) peut donner une idée suffisante. Le laboratoire et la cuve mobile sont supprimés; le mesureur est remplacé par un tube d'une capacité beaucoup plus grande, 400 ou 500 centimètres cubes, et le manchon qui les enveloppe est une grande caisse en tôle zinguée, qui permet d'obtenir des températures élevées et constantes. Elle porte d'ailleurs une face plane, fermée par une glace, à travers laquelle on peut voir les tubes à l'intérieur. Le mesureur est terminé, comme dans l'eudiomètre, par un tube capillaire muni d'un robinet d'acier.

» Quand ce tube a été parfaitement desséché et rempli de mercure, on engage dans le robinet la pointe de l'ampoule, où la substance a été liquéfiée par le froid, et on l'y fixe par un caoutchouc. La pointe est cassée par un mouvement de porte à faux, et en faisant couler le mercure de manière à mettre le liquide sous une pression aussi faible que l'on veut, on le fait distiller et passer dans le mesureur à l'état de vapeur. Là on l'isole complétement en introduisant un peu de mercure dans le tube capillaire, par un artifice facile à imaginer. Le poids de l'ampoule pleine et vide donne la quantité de substance sur laquelle on opère. D'ailleurs ce poids peut être obtenu par un autre moyen indiqué plus loin.

» Le mesureur porte des traits de repère qui permettent de le jauger dans toutes ses parties. On peut ainsi étudier la vapeur, en faisant varier toutes les circonstances de volume, température et pression, déterminer ses lois de dilatation et de compressibilité.

» Lorsque le corps peut s'absorber complétement par un réactif convenable, on adapte au robinet d'acier un tube contenant ce réactif, et l'on dose la substance par absorption. C'est ainsi que la méthylamine et l'éthylamine ont été absorbées par l'acide sulfurique. Ce procédé permet de prendre la densité de gaz absorbables, que l'on ne peut obtenir qu'en petite quantité, car il est facile de les faire passer à l'état gazeux dans le mesureur. On peut aussi, à

chaque température, augmenter assez la pression pour liquéfier la vapeur, et déterminer ainsi sa force élastique à saturation.

» Voici les résultats obtenus avec la méthylamine et l'éthylamine.

Tableau N° I. *Méthylamine.* — Poids de la substance, $0^{gr},402$. Densité théorique, 1,0733 pour 4 volumes.

VOLUME.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	DENSITÉ.
cc 290,2	° 7,40	m 763,56	1,0951
230,4	7,40	952,73	1,1055
350,0	26,91	683,76	1,0840
290,2	26,86	822,09	1,0873
230,4	26,78	1029,20	1,0935
350,0	36,32	706,19	1,0823
290,2	36,30	849,48	1,0849
350,0	43,41	723,77	1,0800
290,2	43,41	870,32	1,0832
Éthylamine. — Poids de la substance, $0^{gr},627$. Densité théorique, 1,5568 pour 4 volumes.			
350,0	27,36	729,91	1,5867
290,2	27,36	875,91	1,5940
350,0	35,93	753,30	1,5803
290,2	35,95	904,19	1,5880
230,4	35,84	1128,00	1,6027
350,0	43,36	773,04	1,5767
290,2	43,39	928,14	1,5840
230,4	43,97	1161,10	1,5977
350,0	48,75	787,13	1,5747
290,2	48,98	946,02	1,5813
230,4	49,08	1182,20	1,5943
350,0	55,23	803,86	1,5728
290,2	55,28	966,33	1,5782
230,4	55,13	1206,25	1,5917

TABLEAU N° II. — *Méthylamine*. — Poids de la substance, 0gr,402.

VOLUME.	TEMPÉRATURE.	PRESSION.	DENSITÉ.
cc	o	m	
350,0	26,91	683,76	1,0840
"	36,32	706,19	1,0823
"	43,41	723,77	1,0800
290,2	7,40	763,56	1,0951
"	26,86	822,09	1,0873
"	36,30	849,48	1,0849
"	43,41	870,32	1,0832
230,4	7,40	952,73	1,1055
"	26,78	1029,20	1,0935
Éthylamine. — Poids de la substance, 0gr,627.			
350,0	27,36	729,91	1,5867
"	35,93	753,30	1,5803
"	43,36	773,04	1,5767
"	48,75	787,13	1,5747
"	55,23	803,86	1,5728
290,2	27,36	875,91	1,5940
"	35,95	904,19	1,5880
"	43,39	928,14	1,5840
"	48,98	946,02	1,5813
"	55,28	966,33	1,5782
230,4	35,84	1128,00	1,6027
"	43,97	1161,20	1,5977
"	49,08	1182,10	1,5943
"	55,13	1206,25	1,5917

» Ces deux tableaux renferment les mêmes nombres, mais disposés d'une manière différente. Dans le premier, les expériences sont inscrites dans l'ordre où elles ont été faites. La température restant constante, on observait la vapeur sous des volumes de plus en plus petits, et sous des pressions croissantes. On voit que la densité suit une marche régulière et augmente avec la pression.

» Dans le second tableau, on a réuni les détermina-

tions faites au même volume, et sous des pressions peu différentes, mais à des températures variées. On y retrouve ce fait bien connu de la diminution de la densité, à mesure qu'on l'observe à une température plus élevée.

» Tous ces nombres sont plus grands que la densité théorique, mais ils convergent évidemment vers elle, quand on opère dans des conditions de plus en plus favorables. Pour la méthylamine, on en a approché très-près, et il n'est pas douteux qu'on l'eût atteinte, si l'on avait pu élever davantage la température, ou diminuer la pression; car on voit que, même à des températures assez basses, une raréfaction convenable paraît amener les vapeurs, comme les gaz permanents, vers un point où la loi de Mariotte serait vérifiée.

» Il est même remarquable que l'éthylamine, qui bout entre 18 et 19 degrés sous la pression de 760 millimètres, présente à 27 degrés une densité si faible. Quelques essais sur la force élastique de la vapeur de ce corps placeraient son point d'ébullition à 23 degrés sous la pression de 876 millimètres; c'est donc à 4 degrés seulement au-dessus de ce point, qu'on a trouvé la densité 1,5940, qui ne diffère que de 0,037 de la densité théorique. »

L'éthylamine possède une odeur ammoniacale extrêmement pénétrante; sa causticité est comparable à celle de la potasse. Une gouttelette d'une dissolution concentrée d'éthylamine, déposée sur la langue et laissée un instant seulement, détermine une douleur cuisante et une vive inflammation.

Elle bleuit avec intensité le papier de tournesol rouge, et neutralise les acides aussi complétement que l'ammoniaque. Au contact du gaz chlorhydrique, elle répand des vapeurs blanches fort épaisses. Chaque goutte d'acide qu'on y verse fait entendre un sifflement au moment où elle se mêle avec l'alcaloïde liquide.

A l'approche d'un corps en combustion, l'éthylamine prend feu et brûle avec une flamme jaunâtre.

Elle se mêle à l'eau en toutes proportions, en s'échauffant

beaucoup et en donnant naissance à une dissolution qui se distingue, par une certaine viscosité, de la dissolution d'ammoniaque ordinaire. Une ébullition prolongée chasse de cette dissolution toute l'éthylamine qu'elle renferme. La solution d'éthylamine précipite les sels métalliques, comme le fait la solution de méthylamine. Il n'y a presque aucune différence à signaler à cet égard entre les deux alcaloïdes. J'ai remarqué cependant que l'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout moins facilement dans l'éthylamine que dans la méthylamine.

Le chlorure de platine n'est pas précipité immédiatement par l'éthylamine moyennement concentrée.

Un fait digne de remarque, c'est la solubilité de l'alumine dans l'éthylamine. Lorsqu'on précipite une solution d'alun par de l'éthylamine, on obtient un précipité floconneux qui disparaît dans un excès de réactif, exactement comme si l'on avait ajouté de la potasse. Si l'éthylamine pouvait être fabriquée en grand, ce qui est loin d'être impossible, elle offrirait aux chimistes un réactif sûr et commode dans une foule de cas. Elle servirait en particulier, avec plus d'avantage que la potasse, à la séparation de l'alumine et de l'oxyde de fer, qu'il est si pénible d'effectuer complétement à l'aide du dernier réactif.

L'éthylamine déplace l'ammoniaque de ses combinaisons salines. Lorsqu'on ajoute un grand excès d'éthylamine à du sel ammoniac et qu'on évapore à siccité, il ne reste que du chlorhydrate d'éthylamine. Lorsqu'on sature à moitié par l'acide sulfurique, un mélange d'un excès d'éthylamine avec de l'ammoniaque, le résidu renferme du sulfate d'éthylamine accompagné de quelques traces seulement de sulfate d'ammoniaque. On peut donc appliquer à la séparation de l'éthylamine et de l'ammoniaque le procédé de saturation fractionnée que M. Liebig a mis en usage pour la séparation des acides gras. Toutefois, d'après ce qui précède, ce procédé n'a pas une rigueur absolue; mais il permet de se procurer au moins des résidus dans lesquels il ne reste que des traces d'ammoniaque. On trouvera plus loin la description

d'un procédé qui permet de séparer l'ammoniaque, la méthylamine et l'éthylamine.

La composition de l'éthylamine anhydre se représente par la formule

$$C^4 H^7 Az ,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},266$ de matière m'ont donné 0,533 d'acide carbonique et 0,379 d'eau. Le liquide était renfermé dans une ampoule bouchée avec une quantité de cire pesant 0,003 et ayant par conséquent donné par la combustion 0,010 d'acide carbonique et 0,005 d'eau qu'il faut retrancher des chiffres précedents.

II. $0^{gr},239$ de matière m'ont donné $64^{cc},6$ d'azote à la température de 13 degrés et à la pression de $0^{m},755$.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.	
Carbone.....	53,61	»	C^4.....	24	53,33
Hydrogène...	15,60	»	H^7....	7	15,55
Azote.......	»	31,45	Az....	14	31,12
				45	100,00

Étudions maintenant quelques réactions dans lesquelles l'éthylamine se décompose.

Action de la chaleur sur l'éthylamine. — Quelques grammes d'éthylamine pure ont été vaporisés lentement, et la vapeur a été dirigée à travers un tube de porcelaine étroit renfermant quelques fragments de porcelaine. Dès que l'air a été chassé de l'appareil, on a recueilli le gaz après l'avoir dirigé à travers un tube rempli d'eau. Cette eau tenait en suspension de l'oxyde de mercure finement broyé, et destiné à retenir l'acide prussique qui se forme en abondance pendant l'opération. Le gaz, lavé, a été recueilli dans des flacons pleins de mercure. Une analyse eudiométrique a montré qu'il était formé par de l'hydrogène mélangé avec une quantité relativement petite d'un gaz carburé, et qu'il ne renfermait que des traces d'azote.

Après l'opération, l'eau de lavage était devenue fortement ammoniacale. Soumise à la distillation avec de la potasse, elle a laissé dégager une grande quantité d'ammo-

niaque ordinaire. Le résidu de l'ébullition, débarrassé, par la filtration, de la poudre grise qu'il tenait en suspension, a laissé déposer par l'évaporation une quantité notable de cyanure de mercure.

Action du chlore sur l'éthylamine. — Le chlore réagit immédiatement sur la solution d'éthylamine. La réaction sa fait avec production de chaleur, et elle est accompagnée d'un dégagement insignifiant de gaz azote. Il se forme de l'éthylamine bichlorée et du chlorhydrate d'éthylamine, comme le fait voir l'équation suivante :

$$2\,C^4H^7Az + 3\,Cl = C^4H^7Az\,Cl\,H + C^4\left\{\begin{matrix}H^5\\Cl^2\end{matrix}\right\}Az.$$

Pour préparer l'éthylamine bichlorée, j'ai fait arriver du chlore lavé dans une solution d'éthylamine assez étendue et renfermée dans un tube large de 3 centimètres, auquel se trouvait soudé, à la partie inférieure, un tube de 1 centimètre seulement de diamètre. A mesure que le chlore arrive dans la solution, il est absorbé, et si l'on n'avait soin de refroidir la liqueur en plongeant le tube dans la glace, le dégagement de chaleur que produit la réaction pourrait donner lieu à la décomposition partielle du produit. L'éthylamine bichlorée, qui se forme avec la plus grande facilité, tombe en grosses gouttes au fond de la solution, et vient se rassembler dans le tube étroit dans lequel le produit déjà formé se trouve soustrait à l'action d'un excès de chlore qui le décompose. La réaction est terminée lorsque le chlore n'est plus absorbé. On trouve alors, dans le tube inférieur, un liquide jaune, limpide, souvent rempli de petits cristaux provenant sans doute de l'action d'un excès de chlore. Pour le purifier, on l'agite avec un peu d'eau pure, et on le rectifie sur le chlorure de calcium.

A l'état de pureté, c'est un liquide très-fluide, d'un jaune clair. Son odeur est pénétrante, et provoque la toux et le larmoiement. Il bout à 91 degrés, et distille facilement en se condensant en un liquide limpide qui, conservé pendant quelques jours, laisse déposer souvent de petites paillettes

incolores. Lorsqu'on surchauffe sa vapeur dans un tube, elle détone, sans cependant briser le vase.

Un excès de chlore solidifie l'éthylamine bichlorée en la transformant en un composé cristallisant en petites paillettes.

L'ammoniaque liquide la décompose et la dissout du jour au lendemain. La potasse caustique la décompose lentement; il se forme du chlorure de potassium, de l'acétate de potassium et de l'ammoniaque. Il se dégage en même temps une petite quantité d'un gaz chloré, qui n'est pas de l'éther chlorhydrique, et il se forme quelques gouttelettes d'un liquide huileux d'une odeur fort désagréable, rappelant jusqu'à un certain point l'odeur que répand l'éther cyanhydrique impur. Ces deux derniers produits sont, sans doute, le résultat d'une décomposition secondaire. La réaction principale s'exprime d'une manière fort nette par la formule suivante :

$$C^4 H^5 Cl^2 Az + 3KO + HO = KO C^4 H^3 O^3 + Az H^3 + 2 Cl K.$$

La production de l'acide acétique, dans cette circonstance, la transformation des alcaloïdes dans les acides dérivés comme eux des alcools correspondants, me paraît un fait digne de remarque. Je l'ai d'ailleurs vérifié par l'analyse. Après avoir sursaturé et distillé avec de l'acide sulfurique le résidu de la réaction, j'ai traité le liquide distillé renfermant de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique par un excès d'hydrate d'oxyde de plomb. La liqueur filtrée, et ne renfermant plus que de l'acétate de plomb, a été décomposée par l'acide sulfurique et distillée de nouveau; le produit de la distillation a été soumis à l'ébullition avec de l'oxyde d'argent, et filtré. Par le refroidissement, il a laissé déposer en abondance des lamelles d'acétate d'argent (1).

(1) Si les espèces chlorées des autres alcaloïdes azotés avaient une constitution analogue à celle de l'éthylamine bichlorée, la réaction de la potasse sur ces composés permettrait de préparer artificiellement une série d'acides aujourd'hui inconnus. C'est ainsi que l'aniline bichlorée pourrait se décomposer en chlorure de potassium, ammoniaque et en un acide $C^{12} H^4 O^4$, ho-

$0^{gr},472$ de cet acétate d'argent ont laissé, par la calcination, 0,304 d'argent métallique; soit 64,4 pour 100 : la théorie exige 64,66 pour 100. Je dois ajouter que, pendant la saturation de l'acide acétique par l'oxyde d'argent, une portion de ce dernier a été réduite. Il se pourrait donc que, indépendamment de l'acide acétique, il se soit formé dans cette réaction une petite quantité d'acide formique.

L'éthylamine bichlorée a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},344$ de matière m'ont donné 0,2665 d'acide carbonique et 0,140 d'eau.

II. $0^{gr},281$ de matière m'ont donné 0,710 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},281$ de matière provenant d'une autre préparation m'ont donné 0,705 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.		
	I.	II.	III.			
Carbone....	21,12	»	»	C^4....	24	21,05
Hydrogène..	4,51	»	»	H^5...	5	4,38
Chlore.....	»	62,07	62,50	Cl^2...	71	62,28
Azote.....	»	»	»	Az...	14	12,29
					114	100,00

D'après ces analyses, la composition de l'éthylamine bichlorée est représentée par la formule

$$C^4H^5Cl^2Az.$$

---

mologue avec l'acide benzoïque :

$$C^{12}H^3Cl^2Az + K^2O^2 + HO = KO,\ C^{12}H^3O^3 + AzH^3 + 2KCl.$$

J'ajouterai cependant qu'il est probable que la constitution de l'aniline bichlorée n'est pas la même que celle de l'éthylamine bichlorée. L'aniline bichlorée, d'ailleurs difficile à obtenir, est encore une base, l'éthylamine bichlorée est parfaitement neutre, et la constitution de ces deux substances est probablement exprimée par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^4H^5Cl^2Az}_{\text{Éthylamine bichlorée.}} = \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} Az.$$

On sait que

$$\underbrace{C^{12}H^5Cl^2Az}_{\text{Aniline bichlorée.}} = \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^{12}(H^3Cl^2) \end{matrix}\right\} Az.$$

(Voyez Hofmann, *Philosophical Transactions*, part. I, for 1850, p. 111.)

Dans son travail intéressant sur les espèces chlorées de l'aniline, M. Hofmann a prouvé que dans ces substances le caractère basique de l'aniline allait en diminuant à mesure que le nombre des équivalents de chlore augmente dans la combinaison. L'aniline bichlorée et l'aniline trichlorée sont encore des bases, quoique leurs caractères basiques soient moins prononcés que ceux de l'aniline. Dans l'éthylamine bichlorée, au contraire, les propriétés basiques si énergiques de l'éthylamine sont complétement effacées par l'introduction dans la molécule de 2 équivalents de chlore. On peut donc supposer que dans l'éthylamine bichlorée le chlore s'est substitué aux 2 molécules d'hydrogène basique de l'ammoniaque, tandis que la molécule d'éthylamine qui remplace la troisième molécule d'hydrogène de l'ammoniaque est demeurée intacte.

Action du brome sur l'éthylamine. — Lorsqu'on traite une solution concentrée d'éthylamine par du brome, on observe une réaction fort vive et qui donne lieu à un dégagement considérable de chaleur. Pour modérer la réaction, il est bon d'ajouter le brome petit à petit et de refroidir à la glace la solution d'éthylamine. Chaque goutte de brome en tombant dans le liquide détermine à la surface la formation de nuages blancs très-épais; après quelques instants de contact, la goutte de brome qui est tombée au fond se décolore, diminue peu à peu et finit par se dissoudre dans le liquide. Il se forme sans aucun doute un produit de substitution analogue au composé chloré, mais ce composé se dissout dans la solution concentrée de bromhydrate d'éthylamine qui se forme en même temps. Quand la réaction est terminée, ce qu'on reconnaît à ce que le brome ne se décolore plus dans le liquide coloré en jaune-orangé et neutre, on trouve au fond du liquide aqueux une petite quantité d'un liquide huileux coloré, qui est probablement l'éthylamine bibromée. La plus grande partie de cette substance demeure dans le liquide aqueux; on peut la retirer en agitant celui-ci avec de l'éther et en laissant évaporer dans une soucoupe la solution éthérée. On obtient ainsi un liquide coloré en

rouge-orangé et qui, agité avec une solution faible de potasse caustique, perd un petit excès de brome qui lui donne cette coloration. Il est plus dense que l'eau; son odeur est piquante et analogue à celle du composé chloré. Je n'en ai pas fait l'analyse.

Action de l'iode sur l'éthylamine. — L'iode réagit immédiatement sur une solution d'éthylamine en donnant lieu à un dégagement de chaleur et en se transformant en un liquide fort épais, opaque et coloré en bleu noir. En même temps, il se forme de l'iodhydrate d'éthylamine. La production de ce sel, ainsi que les analyses suivantes, prouvent que l'iode a réellement décomposé l'éthylamine en se substituant à de l'hydrogène. Cette réaction donne lieu à la formation d'un corps iodé dont les propriétés physiques et chimiques s'éloignent considérablement des propriétés si nettes qui appartiennent aux corps chlorés obtenus par substitution. Quand on le distille, il laisse dégager de l'iode. Si l'on élève la température, il passe en même temps un liquide brun foncé, et il reste un résidu de charbon. L'alcool et l'éther le dissolvent. La potasse caustique ne le décompose pas instantanément, ce qui prouve bien que l'iode est entré par substitution dans la combinaison; cependant du jour au lendemain la décomposition est complète. Il se forme de l'iodure de potassium, un peu d'iodate de potasse, et une quantité assez notable d'un corps jaune cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, mais ne cristallisant pas de cette dissolution. Cette substance iodée, dont j'ai fait beaucoup d'analyses, ne m'a pas présenté une composition bien définie. Je suppose que c'est un mélange de plusieurs matières, et je ne pense pas qu'elle renferme le composé homologue de l'iodoforme,

$$C^4(H^3I^3).$$

Voici d'ailleurs les résultats que l'éthylamine biiodée à donnés à l'analyse :

I. 0^{gr},523 de matière m'ont donné 0,159 d'acide carbonique et 0,096 d'eau.

II. $0^{gr},749$ de matière provenant d'une autre préparation m'ont donné 0,217 d'acide carbonique et 0,134 d'eau.

III. $0^{gr},9365$ de matière m'ont donné 0,286 d'acide carbonique et 0,152 d'eau.

IV. $0^{gr},599$ de matière décomposés par la chaux au rouge m'ont donné 0,961 d'iodure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.				Théorie.		
	I.	II.	III.	IV.			
Carbone ..	8,28	7,90	8,33	»	C^4..	24	8,13
Hydrogène.	2,03	1,98	1,80	»	H^5..	5	1,69
Iode......	»	»	»	86,38	I^2..	252	85,42
Azote.....	»	»	»	»	Az.	14	4,76
						295	100,00

Sans doute ces analyses auraient été plus correctes si j'avais eu le moyen de purifier l'éthylamine biiodée, mais je pense qu'elles suffisent pour justifier la formule

$$C^3 H^5 I^2 Az.$$

Chlorhydrate d'éthylamine. — Pour obtenir ce sel, on peut décomposer l'éther cyanurique dans un appareil disposé comme celui qui sert à la préparation du chlorhydrate de méthylamine (*voir* à la page 456); il est plus commode cependant de décomposer par la potasse l'éther cyanique lui-même. La réaction s'accomplit immédiatement à la température ordinaire, en donnant lieu à un dégagement notable de chaleur. Il convient de se servir pour cette expérience d'un flacon à l'émeri dont on fixe solidement le bouchon et que l'on a soin de refroidir; on accélère la décomposition en agitant une ou deux fois. Au bout de cinq minutes, l'éther cyanique a disparu, et l'on ne trouve plus dans la liqueur alcaline que du carbonate de potasse et de l'éthylamine. Pour la séparer, on fait bouillir le liquide dans un ballon surmonté d'un tube à deux angles droits, et l'on dirige les vapeurs d'éthylamine dans un flacon renfermant un peu d'eau et refroidi. Après avoir saturé par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, et l'on dissout le résidu

dans l'alcool concentré et bouillant. Par le refroidissement de la solution alcoolique, le chlorhydrate d'éthylamine se dépose sous la forme de larges feuilles.

Les cristaux de chlorhydrate d'éthylamine, complétement débarrassés d'humidité dans le vide sec, commencent à fondre à 76 degrés et sont complétement fondus à 80 degrés. Par le refroidissement, le sel fondu se prend, dans le tube dans lequel on a fait l'expérience, en une masse cristalline, demi-transparente et fendillée.

Lorsqu'on chauffe le chlorhydrate d'éthylamine à une température plus élevée, il émet des vapeurs et entre en ébullition de 315 à 320 degrés. Par le refroidissement, il se prend, après avoir été soumis à l'action de cette température élevée, en une masse d'un blanc laiteux qui n'a plus rien de cristallin. Chose remarquable, le sel ainsi modifié ne fond qu'à une température très-élevée. Le tube très-fin et fermé par les deux bouts qui contenait les cristaux fondus à 80 degrés a été plongé pendant quelques instants dans un bain d'huile bouillante. Par le refroidissement, le sel fondu s'est pris en une masse d'un blanc laiteux qui a été chauffée de nouveau dans un bain d'huile. A 260 degrés, la fusion du sel modifié n'était complète que sur quelques points.

Le chlorhydrate d'éthylamine est un sel très-déliquescent; sa dissolution aqueuse le laisse déposer sur quelques points sous forme de beaux prismes striés Traitée par un amalgame de potassium, elle dégage de l'hydrogène et il se dissout de l'éthylamine; sa composition est représentée par la formule

$$C^4H^7Az, HCl,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},394$ de ce sel m'ont donné 0,353 d'eau et 0,418 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},311$ de matière m'ont donné 0,548 de chlorure d'argent.

III. $0^{gr},3695$ de matière m'ont donné 0,400 d'acide carbonique et 0,3325 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.	
	I.	II.			
Carbone......	28,93	29,52	C^4......	24,0	29,44
Hydrogène....	9,94	9,99	H^8......	8,0	9,81
Chlore.......	43,58	»	Cl......	35,5	43,55
Azote........	»	»	Az.....	14,0	17,20
				81,5	100,00

Chlorhydrate d'éthylamine et de platine. — On prépare ce sel double en mêlant des solutions concentrées de chlorure de platine et de chlorhydrate d'éthylamine, et en ajoutant de l'alcool. Le précipité jaune que l'on obtient ainsi, est exprimé et redissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, le chlorhydrate d'éthylamine et de platine se sépare en belles tables d'un jaune orangé foncé.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},382$ de matière m'ont donné 0,149 de platine.

II. $0^{gr},6585$ de matière m'ont donné 0,197 d'eau et 0,229 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},3005$ de matière décomposés au rouge par la chaux m'ont donné 0,510 de chlorure d'argent.

IV. $0^{gr},498$ de matière m'ont donné 0,195 de platine.

V. $0^{gr},459$ de matière m'ont donné 0,1795 de platine.

VI. $0^{gr},606$ de matière m'ont donné 1,045 de chlorure d'argent.

VII. $0^{gr},8595$ de matière m'ont donné $42^{cc},6$ d'azote à la température de 18 degrés et à la pression de $0^{m},753$.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.				Théorie.	
	I.	II	III.			
Carbone...	9,48	»	»	C^4....	24,0	9,55
Hydrogène	3,31	»	»	H^8....	8,0	3,18
Chlore....	42,65	»	»	Cl^3....	106,5	42,41
Platine....	39,00	39,15	39,10	Pt....	98,6	39,26
Azote....	»	»	»	Az....	14,0	5,60
					251,1	100,00

Chlorhydrate double d'éthylamine et de mercure. — On l'obtient en mélangeant équivalents égaux de bichlorure de mercure et de chlorhydrate d'éthylamine. Il cristallise plus facilement que le sel de méthylamine cor-

respondant, mais il ne forme pas des cristaux aussi volumineux. Il se dépose en petites paillettes blanches de sa dissolution alcoolique.

Ce sel m'a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},7835$ de matière m'ont donné 0,3165 d'acide carbonique et 0,274 d'eau.

II. $0^{gr},499$ de matière m'ont donné 0,660 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone...	11,01	C^4.....	24	11,01
Hydrogène.	3,88	H^8.....	8	3,67
Chlore....	32,71	Cl^2....	71	32,56
Mercure...	»	Hg....	101	46,33
Azote.....	»	Az....	14	4,43
			218	100,00

et s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^4 H^7 Az, HCl + HgCl.$$

Chlorhydrate double d'éthylamine et d'or. — Ce sel double s'obtient comme le précédent, et forme de très-beaux cristaux prismatiques d'un jaune d'or et solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il renferme

$$C^4 H^7 Az, HCl + AuCl^3,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},693$ de matière m'ont donné 0,158 d'acide carbonique et 0,149 d'eau.

II. $0^{gr},359$ de matière m'ont donné par la calcination 0,1845 d'or.

II. $0^{gr},2995$ de matière décomposés par la chaux au rouge m'ont donné 0,446 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone......	6,21	C^4......	24	6,20
Hydrogène....	2,38	H^8.....	8	2,06
Chlore.......	36,83	Cl^4.....	142	36,69
Or..........	51,39	Au.....	199	51,42
Azote........	»	Az......	14	3,63
			387	100,00

Carbonate d'éthylamine. — Pour préparer ce sel, j'ai

mélangé du chlorhydrate d'éthylamine fondu et bien sec, avec un excès de carbonate de soude desséché avec soin, et j'ai distillé le mélange dans une petite cornue. Il s'est dégagé d'abord des vapeurs blanches qui se sont condensées en une poussière blanche, puis des stries liquides sont venues se condenser le long du col de la cornue, et se sont concrétées dans le ballon en une masse cristalline imprégnée d'un liquide fort épais. J'ai exprimé rapidement cette masse entre des feuilles de papier, et je l'ai soumise à l'analyse. Mais les résultats que j'ai obtenus ne s'accordent pas bien avec la formule

$$C^4 H^7 Az, CO^2, HO.$$

J'ai obtenu un excès de carbone et un excès d'hydrogène, ce qui paraît indiquer que la composition de ce sel n'est pas bien définie, et qu'il renferme moins d'acide carbonique qu'il doit en contenir d'après la formule précédente.

Le carbonate d'éthylamine est un sel fortement alcalin. Son odeur est ammoniacale et il répand à la température ordinaire des vapeurs qui bleuissent le papier de tournesol rouge; il est très-déliquescent; il dissout le carbonate de cuivre et le carbonate de zinc hydraté.

Carbonate anhydre d'éthylamine. — Pour préparer ce sel, j'ai fait arriver un courant d'acide carbonique sec dans un ballon renfermant de l'éthylamine anhydre et entouré d'un mélange réfrigérant. L'acide carbonique a été absorbé et le liquide s'est transformé en une masse pulvérulente d'un blanc de neige. Cette matière se dissout dans l'eau. La solution ne précipite pas instantanément le chlorure de baryum. Le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps ou à l'aide de la chaleur.

La composition de cette substance se trouve représentée par la formule

$$C^4 H^7 Az, CO^2,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

0gr,3595 de matière m'ont donné 0,585 d'acide carbonique et 0,345 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Expérience.			Théorie.
Carbone......	44,37	C^4.......	30	44,77
Hydrogène....	10,65	H^7......	7	10,44
Azote........	»	Az.......	14	20,89
Oxygène... ..	»	O^2......	16	23,90
			67	100,00

Sulfhydrate d'éthylamine. — On obtient facilement des cristaux de ce sel, en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré dans un ballon renfermant de l'éthylamine anhydre et entouré de glace. Les parois du ballon dans lequel se fait la saturation, et qu'il faut avoir soin de remplir d'hydrogène avant d'y faire arriver l'hydrogène sulfuré, se tapissent de cristaux incolores.

Le sulfhydrate d'éthylamine est un sel très-fusible et volatil. Par le refroidissement, le sel fondu se prend de nouveau en fort beaux cristaux qui paraissent appartenir à des prismes obliques à base rectangulaire et terminés par des pointements à quatre faces.

La vapeur de ce sel est inflammable.

A l'air, il se colore en jaune et attire rapidement l'humidité en se transformant en gouttelettes jaunes. Sa dissolution dissout le sulfure d'antimoine hydraté et forme une liqueur incolore qui laisse déposer une poudre orangée par l'évaporation.

Sulfate d'éthylamine. — Sel déliquescent, incristallisable, très-soluble dans l'alcool et se desséchant dans le vide en une masse transparente d'apparence gommeuse.

La solubilité de ce sel dans l'alcool permet de séparer l'éthylamine de la méthylamine. Si l'on avait un mélange d'ammoniaque de méthylamine et d'éthylamine, on pourrait, pour séparer ces trois alcaloïdes, commencer par saturer par l'acide chlorhydrique, évaporer à siccité et reprendre par l'alcool absolu. La presque totalité du chlorhydrate d'ammoniaque resterait comme résidu, tandis que les deux autres chlorhydrates se dissoudraient.

Après les avoir transformés en sulfate, on les traiterait

de nouveau par l'alcool, qui ne dissoudrait que le sulfate d'éthylamine.

Nitrate d'éthylamine. — Il est facile d'obtenir ce sel en saturant l'éthylamine avec de l'acide nitrique. La dissolution évaporée au bain-marie laisse déposer quelquefois des cristaux sous forme de lamelles légères et très-déliquescentes, paraissant remplir entièrement le liquide sirupeux au milieu duquel ils s'étaient formés. Mais la quantité du sel cristallisé que j'ai obtenu a été, en réalité, très-peu considérable et insuffisante pour une analyse. Le liquide sirupeux, décanté des cristaux, a refusé de cristalliser, même après plusieurs semaines d'exposition dans le vide sec.

J'ai voulu examiner l'action de la chaleur sur le nitrate d'éthylamine. Lorsqu'on chauffe le liquide sirupeux et incolore dont je viens de parler, il ne tarde pas à se décomposer, en se colorant et en dégageant continuellement du gaz. Une fois bien commencée, la réaction continue d'elle-même sans qu'on ait besoin de chauffer. Il arrive même un moment où il est impossible de la maîtriser, et où le liquide fortement coloré qui reste dans la cornue laisse dégager des torrents de gaz mélangés d'une vapeur facilement condensable en brouillards jaunes fort épais. Ce qui reste dans la cornue est une masse brune qui laisse un résidu de charbon lorsqu'on pousse la distillation jusqu'au bout. Dans le récipient, on trouve un liquide aqueux brun, sur lequel nagent quelques gouttelettes d'un liquide huileux, dont l'odeur est particulière et désagréable. Quant aux gaz, ils sont inflammables et brûlent avec une flamme jaune et livide qui indique la présence d'un composé azoté.

Action de l'éthylamine sur le protochlorure de platine. — L'éthylamine réagit immédiatement sur le protochlorure de platine en donnant lieu à un dégagement considérable de chaleur. On obtient d'abord une combinaison de ces deux corps correspondant au sel vert de Magnus, et qui constitue une poudre chamois, insoluble dans l'eau. La composition de cette substance est représentée par la for-

mule

$$Pt^2Cl^2, 2C^4H^7Az,$$

comme le font voir les analyses suivantes :

I. $0^{gr},280$ de matière m'ont donné 0,1533 de platine.

II. $0^{gr},469$ de matière m'ont donné 0,2324 d'acide carbonique et 0,170 d'eau.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone......	13,51	C^8.....	48,0	13,40
Hydrogène....	4,02	H^{14}....	14,0	3,90
Platine.......	54,75	Pt^2. ..	197,2	55,05
Azote........	»	Az^2....	28,0	7,81
Chlore........	»	Cl^2....	71,0	19,84
			358,2	100,00

Pour obtenir avec l'éthylamine un sel correspondant aux sels de Reiset, il faut chauffer le composé précédent avec un excès d'éthylamine. Il est bon, pour ne pas perdre d'éthylamine, de faire cette opération dans un matras d'essayeur fermé à la lampe et placé dans un bain-marie. Au bout de quelque temps, la poudre chamois se dissout, quelquefois en entier, d'autres fois en laissant un résidu noir, qui détone lorsqu'on le chauffe et qui correspond probablement au platine fulminant.

La dissolution filtrée et évaporée laisse déposer de magnifiques cristaux prismatiques incolores, assez solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, et qui constituent le chlorhydrate d'une base nouvelle, renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du platine.

J'ai fait de nombreuses analyses de cette belle combinaison sans avoir obtenu des résultats s'accordant parfaitement avec une formule. Voici quelques-unes de mes analyses :

I. $0^{gr},4195$ de matière m'ont donné 0,279 d'eau et 0,311 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},373$ de matière m'ont donné 0,276 d'acide carbonique et 0,2365 d'eau.

III. 0,364 de matière cristallisée trois fois dans l'alcool absolu m'ont donné 0,1465 de platine.

IV. $0^{gr},241$ de matière m'ont donné 0,097 de platine.

V. $0^{gr},350$ de matière m'ont donné 0,141 de platine.

VI. $0^{gr},296$ de matière calcinés au rouge avec de la chaux m'ont donné 0,173 de chlorure d'argent.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.							Théorie.	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.			
Carbone...	20,2	20,1	"	"	"	"	C^8...	48,0	19,82
Hydrogène.	7,3	7,0	"	"	"	"	H^{16}...	16,0	6,61
Platine ...	"	"	40,2	40,2	40,3	"	Pt....	98,6	40,72
Chlore....	"	"	"	"	"	14,4	Cl	35,5	14,66
Azote.....	"	"	"	"	"	"	Az....	28,0	11,56
Oxygène...	"	"	"	"	"	"	O^2....	16,0	6,63
								242,1	100,00

On voit que ces analyses ont donné un léger excès de carbone et d'hydrogène et pas assez de platine pour bien s'accorder avec la formule

$$\left\{\begin{matrix} C^4\,H^7 \quad Az \\ C^4\left\{\begin{matrix} H^6 \\ Pt \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} H\,Cl + 2\,HO.$$

Pour dissiper les doutes qui me restaient sur la véritable composition de la base platinée dont j'ai d'abord obtenu l'hydrochlorate, j'ai voulu transformer une partie de ce sel en sulfate. Pour cela, je l'ai décomposé avec du sulfate d'argent, j'ai séparé le chlorure d'argent par le filtre, et j'ai obtenu, par l'évaporation de la liqueur, le sulfate de base platinée qui formait des cristaux incolores et assez volumineux. Pour les purifier, je les ai redissous dans l'eau pure, et j'ai précipité la solution par l'alcool absolu. Le précipité parfaitement blanc, ainsi obtenu, a été soumis à l'analyse.

I. $0^{gr},4153$ de matière ont donné 0,3065 d'acide carbonique et 0,226 d'eau.

II. $0^{gr},419$ de matière m'ont donné 0,1735 de platine.

Ces résultats donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone.......	20,12	C^8.........	48,0	20,22
Hydrogène....	6,04	H^{13}........	13,0	5,97
Platine.......	41,40	Pt.........	98,6	41,67
Azote.........	»	Az^2........	28,0	11,83
Acide sulfurique	»	SHO^4......	49,0	20,31
			236,6	100,00

Ces résultats s'accordent bien avec la formule

$$\left\{\begin{matrix} C^4 \; H^7 \; Az \\ C^4 \left\{\begin{matrix} H^6 \\ Pt \end{matrix}\right\} Az \end{matrix}\right\} SHO^4.$$

D'après cela, on voit que la base platinée qui se forme avec une si grande facilité par l'action de l'éthylamine sur le protochlorure de platine correspond réellement à la première des bases de M. Reiset $\left\{\begin{matrix} Az \; H^3 \\ Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\}$.

Cette base doit être envisagée comme une base conjuguée renfermant, à l'état de combinaison intime, deux molécules d'ammoniaque dans lesquelles une molécule d'hydrogène a été remplacée par une molécule de platine. La constitution de la base platinée dont je viens de décrire deux combinaisons est analogue. Elle résulte de l'union intime de deux molécules d'éthylamine dans lesquelles 1 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1 équivalent de platine. Les formules suivantes expriment la constitution d'une série de bases évidemment correspondantes :

$$\left\{\begin{matrix} Az \; H^3 \\ Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} \quad \left\{\begin{matrix} Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} \\ Az \left\{\begin{matrix} H \\ Pt \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left\{\begin{matrix} Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} \\ Az \left\{\begin{matrix} H \\ Pt \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\}.$$

1re base de M. Reiset, platinamine. Base méthylée, platinométhylamine. Base éthylée, platinéthylamine.

Nul doute qu'on n'obtienne également la série suivante :

$$Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ Pt \end{matrix}\right\} \quad Az \left\{\begin{matrix} H \\ Pt \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad Az \left\{\begin{matrix} H \\ Pt \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\}.$$

2e base de M. Reiset, platiniaque. Base méthylée, platinométhyliaque. Base éthylée, platinéthyliaque.

Dans ces combinaisons, le platine est évidemment substitué à de l'hydrogène. On conçoit fort bien que cette substitution ne doit pas changer les propriétés du groupe moléculaire $Az\,R^3$ dans lequel elle s'effectue. A ce compte-là, l'amidure de potassium $Az \left\{\begin{matrix} H^2 \\ K \end{matrix}\right\}$ devrait être une base éner-

gique, et le serait certainement si les affinités puissantes du potassium ne rendaient pas la combinaison si instable. Lorsqu'on vient à remplacer l'hydrogène par un métal moins positif, comme le nickel, le cobalt et le cuivre, on obtient de véritables bases conjuguées tout à fait analogues aux bases de M. Reiset. L'eau céleste renferme certainement

$$\left\{\begin{matrix} Az\ H^3 \\ Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\}$$

c'est-à-dire une base peu stable encore lorsqu'elle est libre, mais qui forme des combinaisons bien définies avec les acides. Le sulfate de cupramine renferme

$$\left\{\begin{matrix} Az\ H^3 \\ Az\left\{\begin{matrix} H^2 \\ Cu \end{matrix}\right\} \end{matrix}\right\} SHO^4.$$

Oxalate d'éthylamine. — On prépare ce sel directement en saturant l'éthylamine par l'acide oxalique. En évaporant la solution, on obtient des prismes droits rhomboïdaux, dont les sommets sont modifiés par des facettes.

Ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},3215$ de matière m'ont donné 0,475 d'acide carbonique et 0,265 d'eau.

II. $0^{gr},338$ de matière m'ont donné $46^{cc},2$ d'azote à la température de 20 degrés et à la pression de $0^m,7645$.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone.....	40,28	C^8.......	36	40,00
Hydrogène...	9,01	H^8.......	8	8,88
Azote.......	15,58	Az.......	14	15,55
Oxygène....	»	O^4.......	32	35,57
			90	100,00

et s'accordent avec la formule

$$C^4H^7Az,\ C^2HO^4.$$

Lorsqu'on chauffe l'oxalate d'éthylamine, il se décompose facilement et perd 2 équivalents d'eau en se transformant en *éthyloxamide*. L'équation suivante rend compte de cette réaction remarquable par sa netteté,

$$\underbrace{C^6H^8AzO^4}_{\text{Oxalate d'éthylamine.}} = \underbrace{C^6H^6AzO^2}_{\text{Éthyloxamide.}} + H^2O^2.$$

Lorsqu'on mélange l'oxalate d'éthylamine avec un excès d'acide oxalique et qu'on maintient l'oxalate acide en fusion au bain d'huile à la température de 180 degrés, il se forme, comme je m'en suis assuré, une petite quantité d'acide *éthyloxamique*.

Ethyloxamide. — On prépare ce composé très-facilement en faisant réagir l'éthylamine sur l'éther oxalique. Il se forme de l'alcool et il se dépose l'éthyloxamide, comme le fait voir l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5O, C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthylamine.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2, C^4H^6Az}_{\text{Éthyloxamide.}}$$

L'éthyloxamide se distingue de l'oxamide par une plus grande solubilité dans l'alcool et dans l'eau. Elle cristallise du premier de ces liquides en belles aiguilles. Elle est volatile et se condense en cristaux lanugineux à la surface des corps froids. La potasse la dédouble en acide oxalique et éthylamine. L'acide phosphorique anhydre la charbonne.

La composition de l'éthyloxamide se trouve exprimée par la formule

$$C^6H^6AzO^2,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},2895$ de matière m'ont donné 0,529 d'acide carbonique et 0,223 d'eau.

Ce qui donne, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.	
Carbone	49,83	C^6.......	36	50,00
Hydrogène....	8,55	H^6......	6	8,33
Azote........	»	Az......	14	19,44
Oxygène......	»	O^2......	16	22,23
			72	100,00

Acétate d'éthylamine. — Lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'éthylamine dans un ballon renfermant de l'acide acétique cristallisable et entouré de glace, on obtient une masse cristalline d'une blancheur éclatante et très-déliquescente, qui constitue l'acétate d'éthylamine. L'acide phosphorique anhydre réagit vivement sur ce sel qui se charbonne

sans donner naissance à un composé correspondant à l'acéto-nitrile.

Ethylacétamide. — L'éther acétique se dissout facilement dans l'éthylamine aqueuse. La solution, évaporée d'abord au bain-marie et puis dans le vide sec, se concentre peu à peu en un liquide sirupeux qui refuse de cristalliser. C'est l'éthylacétamide. Ce corps se distingue de l'acétamide par son état liquide, par sa volatilité. Il entre en ébullition vers 200 degrés, et passe à la distillation en n'éprouvant qu'une décomposition insignifiante.

La potasse caustique décompose l'éthylacétamide en éthylamine et acide acétique. L'acide phosphorique anhydre la charbonne. D'après son mode de formation et d'après la manière dont la potasse la décompose, elle doit renfermer

$$C^8 H^9 Az O^2 = C^4 H^3 O^2, \ Az \left\{ \begin{matrix} H \\ C^4 H^5 \end{matrix} \right\}.$$

Amylamine.

Cette base se forme par la réaction de la potasse sur les éthers amylcyanique et amylcyanurique.

Pour la préparer à l'état de pureté, on décompose le chlorhydrate d'amylamine par la chaux dans un appareil distillatoire. Pour priver complétement d'eau l'alcali qui s'est condensé dans le récipient, il est bon de le rectifier sur la potasse ou sur la baryte caustique.

L'amylamine pure est un liquide léger, très-fluide, parfaitement incolore. Son odeur rappelle à la fois celle de l'ammoniaque et celle des composés amyliques. Sa causticité est extrême. A la température de 18 degrés, sa densité est de 0,7503. Elle bout à 95 degrés. A l'approche d'un corps en combustion, elle brûle avec une flamme éclairante et livide sur les bords et à la fin de la combustion. Exposée à l'air, elle en attire l'acide carbonique, et les parois du vase dans lequel on la conserve se recouvrent d'un enduit cristallin de carbonate d'amylamine.

Elle se mêle à l'eau en toutes proportions. La dissolution ainsi obtenue précipite presque tous les sels métalliques, comme le fait voir le tableau suivant :

Réactions de l'amylamine.

SELS DE	PRÉCIPITÉ.	COLORÉ EN	EXCÈS D'AMYLAMINE.
Magnésie.......	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Alumine.......	Précipité floconneux.	Blanc.	Soluble.
Chrome........	Précipité.	Vert.	Insoluble.
Sesquioxyde de fer.........	Précipité	Jaune brun.	Insoluble.
Urane........	Précipité floconneux.	Jaune serin.	Insoluble.
Nickel.......	Précipité.	Vert-pomme.	Insoluble.
Cobalt.........	Précipité.	"	Insoluble.
Zinc...........	Précipité gélatineux.	Blanc.	Insoluble.
Manganèse.....	Précipité.	Blanc qui brunit à l'air.	Insoluble.
Cuivre.........	Précipité.	Blanc bleuâtre.	Soluble, liqueur bleue.
Argent.	Précipité floconneux qui s'attache aux parois	Brun clair.	Soluble dans un grand excès.
Nitrate mercureux	Précipité.	Brun noir.	Insoluble.
Chlorure mercurique.	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Acétate de plomb	Pas de précipité.	"	"
Nitrate de plomb	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Cadmium......	Précipité	Blanc.	Insoluble.
Bismuth.......	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Protochlorure d'étain.......	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Antimoine	Précipité.	Blanc.	Insoluble.
Or...........	Précipité qui s'agglutine et s'attache aux parois	Brun jaune.	Soluble dans un grand excès, surtout si l'on chauffe.
Platine........	Précipité épais formé par des paillettes.	Jaune pâle.	Soluble dans l'eau

La composition de l'amylamine se trouve exprimée par la formule

$$C^{10} H^{13} Az,$$

qui se déduit de l'analyse suivante :

$0^{gr},313$ de matière m'ont donné 0,7865 d'acide carbonique et 0,424 d'eau.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.	
Carbone. . . .	68,52	C^{10}.	60	68,96
Hydrogène. .	15,03	H^{13}.	13	14,94
Azote	»	Az.	14	16,10
			87	100,00

Chlorhydrate d'amylamine. — Pour obtenir ce sel, on prend le produit de la distillation du cyanate de potasse et du sulfamylate de potasse, et on le distille avec une solution concentrée de potasse. Les éthers amylcyanique et amylcyanurique que renferme ce produit distillé, se décomposent en carbonate de potasse et en amylamine; la décomposition de l'éther amylcyanurique par l'alcali, plus difficile que celle de l'acide amylcyanique, ne se fait bien que lorsque toute l'eau est distillée et que la potasse se trouve à l'état d'hydrate fondu. Quand la réaction est terminée, on trouve dans le récipient un liquide fortement alcalin, quelquefois séparé en deux couches, et dont il est facile d'extraire l'amylamine en le saturant par l'acide chlorhydrique.

La liqueur filtrée et évaporée au bain-marie fournit un chlorhydrate parfaitement neutre, qu'une nouvelle cristallisation permet d'obtenir sous forme d'écailles blanches, grasses au toucher, assez solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Ce sel n'est pas déliquescent à l'air.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},2695$ de matière m'ont donné 0,3085 de chlorure d'argent.

$0^{gr},3715$ de matière m'ont donné 0,3845 d'eau et 0,658 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
Carbone.	48,30	C^{10}.	60,0	48,58
Hydrogène. . . .	11,48	H^{14}	14,0	11,33
Chlore.	28,32	Cl.	35,5	28,73
Azote.	»	Az.	14,0	11,36
			123,5	100,00.

Cette analyse s'accorde parfaitement avec la formule

$$HCl, C^{10}H^{13}Az.$$

J'ai vérifié l'exactitude de cette formule en analysant le sel double qui se précipite lorsque l'on mélange des dissolutions concentrées de chlorure de platine et d'hydrochlorate d'amylamine. Comme il est assez soluble dans l'eau, il convient d'ajouter un peu d'alcool au mélange. Après avoir recueilli et exprimé le précipité, on le redissout dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, il se précipite sous forme de belles paillettes d'un jaune d'or, dont la composition se représente par la formule

$$PtCl^2, C^{10}H^{13}Az, HCl,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

0gr,3405 de matière m'ont donné 0,496 de chlorure d'argent.
0gr,5075 de matière m'ont donné 0,381 d'acide carbonique et 0,222 d'eau.

Ces nombres donnent les résultats numériques suivants:

	Expériences.		Théorie.	
Carbone.....	20,47	C^{10}.....	60,0	20,47
Hydrogène...	4,85	H^{14}......	14,0	4,77
Azote.......	»	Az......	14,0	4,77
Chlore	35,88	Cl^3......	106,5	36,33
Platine....	»	Pt.......	98,6	33,66
			293,1	100,00

Bromhydrate d'amylamine. — J'ai obtenu ce sel en faisant réagir le brome sur l'amylamine. La réaction donne lieu à des gouttelettes insolubles d'un composé bromé dérivé de l'amylamine par substitution en même temps qu'il se forme du bromhydrate d'amylamine.

Ce sel n'est pas déliquescent. Il fond à une température très-élevée, en émettant des vapeurs blanches inflammables. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, qui le précipite en paillettes nacrées de sa dissolution alcoolique concentrée.

Lorsqu'on ajoute de l'amylamine à de l'éther oxalique, le mélange s'échauffe beaucoup et se prend en une masse

cristalline formée par des aiguilles soyeuses très-fines, entrelacées les unes dans les autres. Ces aiguilles fondent à 139 degrés. A une température plus élevée, la matière fondue émet des vapeurs abondantes et finit par se volatiliser sans laisser de résidu. C'est l'*amyloxamide*. Ce corps est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dont il se dépose presque entièrement par le refroidissement.

J'essayerai de rattacher quelques considérations théoriques aux faits que je viens d'exposer. Parmi les questions que soulève la découverte des ammoniaques composées, une des plus intéressantes est relative à la constitution de ces bases organiques. Comme je l'ai déjà indiqué dans un travail antérieur, on peut les envisager de deux manières différentes, qui se déduisent en quelque sorte des deux hypothèses que l'on a faites sur la constitution des alcools et des éthers.

Si l'on attribue à l'hydrogène bicarboné C^4H^4 la propriété de s'unir intimement à une molécule d'eau pour constituer l'éther ordinaire, rien n'empêche de supposer que cet hydrogène carboné et ses homologues possèdent aussi la propriété de s'unir intimement à une molécule d'ammoniaque. On conçoit fort bien que la molécule neutre de l'hydrogène carboné, en s'associant intimement, en se conjuguant en quelque sorte avec la molécule d'ammoniaque, ne fasse pas perdre à cette dernière ses propriétés de base énergique. D'après cette manière de voir, la constitution des ammoniaques composées serait exprimée par la formule générale

$$C^n H^n, Az H^3,$$

et l'on serait amené à assimiler ces combinaisons d'hydrogènes carbonés et d'ammoniaque à celles que l'on désigne sous le nom de *combinaisons conjuguées*.

Quelques développements, dans lesquels nous allons entrer à ce sujet, feront voir ce que ce rapprochement peut avoir de fondé.

Les corps qui ont toujours servi de type à la classe aujourd'hui si nombreuse des combinaisons conjuguées, sont

les composés qui se forment par la réaction d'un grand nombre d'acides sur les substances organiques les plus variées.

L'acide sulfurique, par exemple, en s'associant les éléments d'un hydrogène carboné, d'un alcool, donne naissance à un acide conjugué, dont les propriétés diffèrent notablement de celles que possédaient les deux substances avant leur combinaison. Un des traits les plus caractéristiques du nouveau composé, c'est son peu de stabilité, c'est la tendance qu'il possède de reformer, sous l'influence de différents réactifs, les deux molécules primitives, ou l'un ou l'autre de leurs dérivés. Tout le monde connait la facilité avec laquelle l'acide sulfovinique régénère de l'acide sulfurique et de l'alcool.

Si cette condition d'instabilité devait être un caractère essentiel des composés conjugués, il faut l'avouer, les ammoniaques ne mériteraient pas d'être placées au nombre de ces combinaisons; car nous avons eu occasion de faire remarquer la grande stabilité de ces composés, dont la molécule résiste à des agents même très-énergiques, comme le chlore, par exemple, sans se subdiviser.

Cette stabilité tend à faire supposer que le mode de combinaison que nous offrent les ammoniaques est bien plus intime que l'affinité qui préside aux combinaisons conjuguées.

D'ailleurs, abstraction faite des propriétés des combinaisons conjuguées, il y a dans leur mode de formation et dans leur constitution certaines particularités que nous ne retrouvons pas dans les ammoniaques.

Lorsque deux groupes réagissent l'un sur l'autre, de manière à donner naissance à une combinaison conjuguée, on observe ordinairement qu'il y a formation et élimination d'un troisième corps, comme, par exemple, d'une ou de plusieurs molécules d'eau; de telle sorte que la composition de la combinaison conjuguée est représentée par celle des deux groupes primitifs, moins l'eau qui a été éliminée.

C'est ainsi que l'acide hippurique renferme tous les élé-

ments de l'acide benzoïque, tous ceux du glycocolle moins de l'eau, que les acides cholique ou choléique renferment tous les éléments de l'acide cholalique, ainsi que ceux du glycocolle ou de la taurine, moins de l'eau, que les acides viniques, les éthers et les corps gras que l'on peut, à bon droit, ranger au nombre des combinaisons conjuguées, ont une constitution analogue.

Si donc on voulait supposer que les bases ammoniacales renferment de l'ammoniaque ordinaire toute formée et un hydrogène carboné tout formé, cette hypothèse éloignerait ces corps des combinaisons conjuguées les mieux caractérisées, auxquelles elle ne peut pas s'appliquer.

Il faut dire cependant qu'on a rangé, au nombre des combinaisons conjuguées, certains corps pour lesquels on ne saurait invoquer la loi de formation et la constitution que nous venons d'indiquer. C'est ainsi que l'acide formobenzoïlique renferme tous les éléments de l'acide formique et de l'hydrure de benzoïle, que parmi les bases la cyaniline renferme tous les éléments du cyanogène et de l'aniline, que la mélaniline renferme intégralement une molécule d'aniline et une molécule de cyanilide. Sans même chercher nos exemples si loin, nous voyons que dans la platinamine, une des bases de M. Reiset, dans la platinométhylamine et la platinéthylamine deux molécules alcalines se sont groupées ensemble, sans qu'il y ait eu élimination d'un autre corps, et qu'il s'est formé ainsi des bases complexes, de véritables molécules conjuguées, dont on peut représenter la composition par les formules suivantes :

$$\underbrace{H^6PtAz^2}_{\text{Base de M. Reiset.}} = \left\{\begin{array}{l} Az\ H^3 \\ Az\left\{\begin{array}{l} H^2 \\ Pt \end{array}\right. \end{array}\right\}; \qquad \underbrace{C^4H^9PtAz^2}_{\text{Platinométhylamine.}} = \left\{\begin{array}{l} C^2\ H^5Az \\ C^2\left\{\begin{array}{l} H^4 \\ Pt \end{array}\right\}Az \end{array}\right\};$$

$$\underbrace{C^8H^{13}PtAz^2}_{\text{Platinéthylamine.}} = \left\{\begin{array}{l} C^4\ H^7Az \\ C^4\left\{\begin{array}{l} H^6 \\ Pt \end{array}\right\}Az \end{array}\right\}.$$

Les composés dont nous venons de parler nous offrent,

on le voit, un genre de combinaison qui serait précisément celui dans lequel l'ammoniaque ordinaire $Az H^3$ serait engagée dans les ammoniaques composées. La molécule $Az H^3$ serait conjuguée avec une molécule $C^n H^n$, sans qu'il y ait eu élimination d'un autre corps.

Telle n'est cependant pas la manière de voir à laquelle nous donnons la préférence. Il est plus simple et plus conforme à l'état actuel de la science, de considérer les bases ammoniacales comme de l'ammoniaque ordinaire dans laquelle une molécule d'hydrogène a été remplacée par un hydrogène carboné de la formule $C^n H^{n+1}$. Les arguments que l'on invoque en faveur de cette seconde hypothèse sont au nombre de trois.

Elle paraît appuyée d'abord par la découverte de M. Hofmann, qui a trouvé que les bases ammoniacales se formaient par l'action réciproque de l'ammoniaque et des éthers bromhydriques. Si l'on adopte la théorie des radicaux alcooliques, ce fait reçoit une explication simple et satisfaisante. En effet, la réaction est déterminée par la grande affinité du brome pour l'hydrogène; la molécule d'hydrogène qui est ainsi éliminée est remplacée par le radical alcoolique devenu libre; et il se forme la nouvelle base ammoniacale qui se combine à l'acide bromhydrique.

Un second argument qui a déjà été invoqué en faveur de l'existence des radicaux alcooliques dans les bases ammoniacales, c'est l'impossibilité de former avec ces corps des composés correspondants aux nitriles. Dans ses belles recherches sur l'aniline, qui est, selon lui, une base ammoniacale analogue à l'éthylamine, M. Hofmann a prouvé que l'acide phosphorique anhydre, en réagissant sur certains sels d'aniline, donne lieu à une décomposition profonde, que la matière se charbonne et qu'il est impossible d'obtenir un produit dérivant du sel d'aniline par l'élimination de 4 équivalents d'eau. Il en a conclu que l'aniline et les bases ammoniacales ne renferment plus d'ammoniaque toute formée, mais qu'un des équivalents d'hydrogène de la base se trouve remplacé par un radical alcoolique, de telle sorte qu'on ne

trouve plus dans le sel qu'on soumet à l'action de l'acide phosphorique anhydre les 4 équivalents d'hydrogène existant dans AzH^3, HO et nécessaires à la formation de 4 molécules d'eau.

Mes expériences sur l'acétate d'éthylamine, l'éthylacétamide, l'éthyloxamide et la méthyloxamide, qui se charbonnent sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, confirment en tout point celles de M. Hofmann. Néanmoins je n'attache pas une grande valeur aux conclusions que l'on peut déduire de ces expériences négatives relativement à la constitution des bases organiques volatiles. Tous les chimistes qui ont préparé des nitriles par le procédé si élégant indiqué par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc, savent combien cette opération est délicate, avec quelle facilité les sels ammoniacaux se charbonnent sous l'influence d'un excès d'acide phosphorique, et ne fournissent en définitive qu'une quantité peu considérable du nitrile correspondant.

Faut-il s'étonner dès lors si des sels moins simples dans leur constitution que les sels ammoniacaux ont une tendance plus grande encore à se décomposer complétement, à se charbonner sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre? L'hydrogène carboné conjugué avec l'ammoniaque doit nécessairement rendre la réaction plus compliquée, et il serait difficile de supposer que, sous l'influence du plus énergique de tous les réactifs, il n'éprouvât aucune espèce de décomposition.

Ces considérations sont, je le crains, de nature à atténuer un peu la valeur que l'on doit attribuer au second argument que nous venons de discuter. Voici maintenant un autre argument en faveur de l'existence des groupes alcooliques dans la molécule même des bases ammoniacales.

Il y a une substance neutre, le furfurol, sur laquelle l'ammoniaque réagit avec la plus grande facilité. Si l'on exprime la composition du furfurol par la formule

$$C^{30}H^{12}O^{12},$$

2 molécules d'ammoniaque Az^2H^6 interviennent dans la

réaction; 6 molécules d'eau sont éliminées, et il se forme de la furfuramide $C^{12}H^{12}Az^{2}O^{6}$. Si, comme il est permis de le supposer, cette formation d'eau provient d'une véritable réduction des 6 molécules d'hydrogène de l'ammoniaque par 6 molécules d'oxygène du furfurol, il est clair qu'une base ammoniacale dont 2 équivalents ne renfermeraient plus 6 équivalents d'hydrogène basique (1), mais seulement 4, ne pourrait plus donner lieu à l'élimination de 6 molécules d'eau, et que, par conséquent, le composé correspondant à la furfuramide ne pourrait plus se former: c'est, en effet, ce qui arrive. Les expériences que j'ai entreprises pour former par l'action de l'éthylamine et de la méthylamine sur le furfurol des substances correspondantes à la furfuramide ont complétement échoué. L'huile se dissout dans la base ammoniacale, mais sans qu'il y ait réaction à froid, et, si l'on chauffe, le liquide noircit, et il se sépare une matière noire et résineuse qui ne renferme que des traces d'azote. Il doit en être ainsi si les bases ammoniacales renferment des groupes alcooliques substitués à l'hydrogène; car, dans ce cas, 2 équivalents d'éthylamine, par exemple,

$$Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} + Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\},$$

qui ne renferment en tout que 4 équivalents d'hydrogène basique, ne peuvent, en réagissant sur le furfurol, donner naissance à 6 molécules d'eau.

Les développements dans lesquels je viens d'entrer suffisent pour faire juger l'état de la question. Tout bien considéré, je donne la préférence à l'hypothèse qui admet dans les bases ammoniacales l'existence des groupes alcooliques substitués à l'hydrogène; j'ajoute cependant que je suis loin de considérer les arguments sur lesquels s'appuie cette hypothèse comme possédant le caractère de propositions rigoureusement démontrées. Si je fais cette restriction, si

(1) J'entends par hydrogène basique les 3 équivalents d'hydrogène de la molécule d'ammoniaque primitive AzH^3.

j'exprime ce doute à la fin de cette discussion trop longue peut-être, c'est que je suis persuadé qu'il n'y a rien d'absolu en fait de théories chimiques, que nos hypothèses sont sujettes à caution, et que seuls les faits restent, pourvu qu'ils soient bien observés.

Quelle que soit l'hypothèse que l'on adopte sur la constitution des bases ammoniacales, je pense que l'on peut admettre, sans aucune hésitation, que ces bases sont homologues entre elles et, si l'on veut, homologues avec l'ammoniaque. En effet, dans la série de ces bases chaque terme diffère du terme précédent par les éléments de $C^2 H^2$, et, de plus, il existe entre les propriétés de tous ces composés une analogie non moins frappante que celle que l'on observe entre les différents termes de la série homologue la mieux définie. La série des bases $C^n H^{n+3} Az$ est évidemment une série aussi bien caractérisée que la série des acides $C^n H^n O^4$: or la manière dont se forme la série des bases homologues se trouve expliquée par leur constitution même. En partant de l'ammoniaque, on fait une série de corps homologues en remplaçant successivement une molécule d'hydrogène de la combinaison primitive $Az H^3$ par chacun des termes de la série ascendante $C^n H^{n+1}$. Voilà, en quelque sorte, le mécanisme de la formation de la série homologue. On peut se demander si toutes les séries homologues se forment de la même manière; si, en particulier, la série des acides gras $C^n H^n O^4$ se forme par la substitution d'un terme $C^n H^{n+1}$ à 1 équivalent d'hydrogène. Cette hypothèse a déjà été émise depuis longtemps par M. Kolbe, en ce qui touche les acides gras à 4 équivalents d'oxygène. Ce chimiste distingué admet que les acides renferment une molécule d'acide oxalique intimement unie à un terme $C^n H^{n+1}$. Le tableau suivant donne une idée nette de l'hypothèse de M. Kolbe :

$C^2 H^2 O^4 = C^2 O^3, H, HO$ = acide formique;
$C^4 H^4 O^4 = C^2 O^3, C^2 H^3, HO$ = acide acétique;
$C^6 H^6 O^4 = C^2 O^3, C^4 H^5, HO$ = acide métacétique;
$C^8 H^8 O^4 = C^2 O^3, C^6 H^7, HO$ = acide butyrique, etc.

On pourrait objecter à M. Kolbe que l'acide oxalique est

probablement un acide bibasique, comme M. Gerhardt l'admet depuis longtemps; mais il serait facile de mettre cette théorie d'accord avec les faits, en l'énonçant sous une forme un peu différente. On pourrait dire que les acides gras dérivent tous de l'acide formique CHO^3, HO par la substitution d'un terme $C^n H^{n+1}$ à l'équivalent d'hydrogène non capable d'être remplacé par un métal, et faisant partie de la molécule de l'acide lui-même. A mon avis, l'hypothèse de M. Kolbe mérite une attention sérieuse, car elle se trouve appuyée par un certain nombre de faits. Ces faits sont : 1° la séparation des groupes $C^n H^{n+1}$, ou de leurs polymères $2\,C^n H^{n+1}$ dans l'électrolyse des acides volatils à 4 équivalents d'oxygène; 2° la formation des nitriles par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux de ces acides : les nitriles ou les éthers cyanhydriques renferment précisément le groupe $C^n H^{n+1}$ que la théorie indique dans l'acide qui les a fournis; 3° la décomposition de ces mêmes nitriles sous l'influence de la potasse, comme le fait voir la formule suivante :

$$\frac{\begin{array}{l} C^2 Az,\ C^n H^{n+1} \\ O^3 H^3 + \qquad HO \end{array}}{\underbrace{C^2 O^3\ C^n H^{n+1} HO}_{\text{Acide gras à 4 équival. d'oxygène.}} + Az H^3}$$

On le voit, si les bases ammoniacales se forment par la substitution d'un groupe $C^n H^{n+1}$ à 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque, il y a quelques raisons de croire que les acides volatils à 4 équivalents d'oxygène se forment de la même manière, par la substitution d'un groupe $C^n H^{n+1}$ à 1 équivalent d'hydrogène de l'acide formique.

Dire maintenant que tous les corps homologues se forment de la même manière, ce serait évidemment aller au-devant des faits. Néanmoins je crois qu'on resterait dans le vrai, en retournant la proposition, et en disant que toutes les fois que dans un groupe moléculaire, on remplace 1 équivalent d'hydrogène appartenant à la molécule organique elle-même par un groupe $C^n H^{n+1}$, on fait un

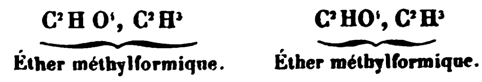
corps homologue. On fait *un éther* ou un *acide vinique* lorsque c'est l'hydrogène appartenant à l'eau basique qui se trouve remplacé.

La définition que M. Gerhardt a donnée des combinaisons homologues, s'applique non-seulement à la série des bases ammoniacales, mais à tous leurs dérivés. Je prends des exemples. L'éthyloxamide est un homologue de la méthyloxamide, l'éthylacétamide est évidemment un homologue de la méthylacétamide; est-elle aussi un homologue de l'acétamide et de la butyramide? C'est plus douteux, mais je crois qu'on peut encore le soutenir; car il est évident que les formules de tous ces composés ne diffèrent que par C^nH^n, et que de plus, dans certaines réactions, je dirai même dans les réactions fondamentales, par exemple, sous l'influence de la potasse, ils fournissent des produits de dédoublement homologues entre eux. J'ajoute qu'il est probable que dans d'autres réactions, on n'observerait plus cette homologie. Mais quelle est donc la série où cette seconde condition, l'homologie entre les produits de dédoublement, se réalise pour *toutes* les réactions?

Si ces idées sont justes, on arrive à cette conséquence, qu'un corps donné peut avoir deux homologues au même degré. C'est ainsi que l'éthylacétamide et la butyramide sont homologues au même degré de l'acétamide, comme le fait voir le tableau suivant :

$C^4H^3O^2, AzH^2$ Acétamide.	$C^4H^3O^2, AzH^2$ Acétamide.
$C^6H^5O^2, AzH^2$ Propylamide.	$C^4H^3O^2, AzH^4C^2$ Méthylacétamide.
$C^8H^7O^2, AzH^2$ Butyramide.	$C^4H^3O^2, AzH^6C^4$. Éthylacétamide.

Je pourrais citer un autre exemple de cette homologie multiple, en choisissant des combinaisons éthérées homologues entre elles :



C^2HO^4, C^2H^3 — Éther méthylformique. C^2HO^4, C^2H^3 — Éther méthylformique.

C^2HO^4, C^4H^5	$C^4H^3O^4, C^2H^3$
Éther formique.	Éther méthylacétique.
$C^2HO^4, C^{10}H^{11}$	$C^{10}H^9O^4, C^2H^3$
Éther amylformique.	Éther méthylvalérique.

Il nous reste une dernière question à discuter. Elle a trait aux conséquences théoriques que l'on peut déduire des faits consignés dans ce Mémoire relativement à la constitution des bases organiques en général.

Les chimistes savent que la présence constante de l'azote dans les alcaloïdes naturels a fait supposer, depuis longtemps, que ces composés ne devaient leurs propriétés alcalines qu'à l'existence de l'ammoniaque toute formée et intimement combinée à leurs autres éléments. Berzelius a émis depuis longtemps l'hypothèse que les alcaloïdes n'étaient, en quelque sorte, que des combinaisons conjuguées d'ammoniaque. M. Liebig, de son côté, a soutenu que les alcaloïdes ne renfermaient pas de l'ammoniaque toute formée, mais qu'ils contenaient l'azote sous forme d'amidogène. On le voit, depuis longtemps on avait appliqué à la classe entière des alcaloïdes, les hypothèses que nous avons indiquées en discutant la constitution des bases ammoniacales.

Je crois que le moment n'est pas encore venu de poser, dans toute sa généralité, la question de la constitution des bases organiques. Pour nous renfermer dans les limites que nous tracent les faits observés, il convient de laisser pour le moment les alcaloïdes oxygénés en dehors de la discussion. Quant aux alcaloïdes volatils et non oxygénés, d'un côté les faits consignés dans ce Mémoire et de l'autre les recherches récentes de M. Hofmann sur l'aniline, nous autorisent à penser que la constitution de ces alcaloïdes est analogue à celle des bases; qu'en un mot, ces composés sont de véritables ammoniaques. Il suffira de jeter les yeux sur le tableau suivant pour saisir les rapports qui peuvent exister entre la composition de toutes ces bases.

Ammoniaque.... $AzH^3 = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ H\end{matrix}\right\}$

Méthylamine.... $C^2H^5Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^2H^3\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^2H^2)$,

Éthylamine..... $C^4H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^4H^5\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^4H^4)$,

....

Butylamine ou pétinine........ $C^8H^{11}Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^8H^9\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^8H^8)$,

Amylamine...... $C^{10}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{10}H^{11}\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{10}H^{10})$,

Nicotine? .... $C^{10}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{10}H^5\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{10}H^4)$,

Aniline......... $C^{12}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{12}H^4)$,

Picoline........ $C^{12}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{12}H^5\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{12}H^4)$,

Toluidine....... $C^{14}H^9Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{14}H^7\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{14}H^6)$,

Conicine........ $C^{16}H^{15}Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{16}H^{13}\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{16}H^{12})$,

Cumidine....... $C^{18}H^{13}Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{18}H^{11}\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{18}H^{10})$,

Leucole......... $C^{18}H^7Az = Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ C^{18}H^5\end{matrix}\right\} = AzH^3(C^{18}H^4)$.

J'ajoute, en terminant, qu'il n'est pas impossible que quelques-unes des bases oxygénées aient une constitution analogue. Je prendrai pour exemple les urées. La composition de ces corps peut, en effet, être exprimée par la formule générale suivante :

$$2\left[Az\left\{\begin{matrix}H\\ H\\ CO\end{matrix}\right\}\right].$$

dans laquelle un ou plusieurs équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par le terme $C^n H^{n+1}$, comme je le ferai voir dans un prochain Mémoire.

Conclusions.

1°. Il existe une série d'alcalis organiques qui ont, avec l'ammoniaque, des rapports de composition identiques avec ceux que l'on remarque entre les différents termes de la série des acides gras et l'acide formique. Cette série de bases dérive des alcools correspondants comme la série des acides à 4 équivalents d'oxygène.

2°. La série des ammoniaques se compose aujourd'hui (1) de cinq termes, savoir :

L'ammoniaque..........................	$H^3 Az$
La méthylamine ou la méthylammoniaque.........	$C^2 H^5 Az$
L'éthylamine ou l'éthylammoniaque..............	$C^4 H^7 Az$
....	
La butylamine ou butyrammoniaque (pétinine découverte par M. Anderson).....................	$C^8 H^{11} Az$
L'amylamine ou l'amylammoniaque................	$C^{10} H^{13} Az$

3°. Il existe une analogie des plus remarquables entre les propriétés de tous ces alcalis artificiels et les caractères de l'ammoniaque elle-même.

4°. La constitution des alcaloïdes volatils a des rapports intimes avec la constitution des ammoniaques.

5°. Les faits qui sont consignés dans ce Mémoire autorisent à penser que l'on pourra former avec les bases ammoniacales dérivées des alcools, la plupart des combinaisons que l'on obtient aujourd'hui avec l'ammoniaque. Ces combinaisons sont fort nombreuses, comme on sait. On peut dire qu'après l'eau, l'ammoniaque donne naissance aux composés les plus variés et les plus importants. Il en résulte qu'en répétant avec les quatre ammoniaques toutes les expériences que l'on a faites avec l'ammoniaque ordinaire, on pourra augmenter dans une proportion très-notable le nombre des combinaisons azotées que l'on connaît aujourd'hui.

Si l'on considère que chaque jour apporte à la science un

---

(1) A l'époque où ces conclusions ont été lues à l'Académie des Sciences (14 août 1849), on ne connaissait pas encore la propylamine découverte depuis par MM. Wertheim et Anderson, et qui forme le quatrième terme de la série.

nouveau tribut de découvertes, on peut craindre que cette abondance de matériaux, au lieu d'être un élément de progrès, constitue plutôt un embarras et peut-être une entrave. Je ne pense pas cependant que cette crainte soit fondée en ce qui touche les combinaisons que l'on pourra obtenir avec les ammoniaques. Car chacun de ces nouveaux corps aura sa place toute marquée à l'avance et viendra se ranger à côté de la combinaison ammoniacale correspondante. Il est possible même qu'à mesure que le cadre que dès à présent on peut se tracer, viendra à se remplir, on trouvera parmi les termes de ces séries nouvelles quelques substances déjà connues aujourd'hui, mais qui se trouvent isolées et qu'il est impossible de rattacher à des groupes bien déterminés de corps analogues.

J'ai l'intention de m'occuper de la préparation de quelques-unes de ces séries ammoniacales. Si dans le cours de ce travail je pouvais rencontrer quelques faits dignes d'intérêt, je me ferais un devoir et un honneur de les exposer à l'Académie.

REMARQUES A L'OCCASION DU MÉMOIRE DE M. BAUDRIMONT SUR LA TÉNACITÉ DES MÉTAUX;

PAR M. G. WERTHEIM.

M. Baudrimont a publié, dans le tome XXX, page 304, des *Annales de Chimie et de Physique*, des expériences sur la cohésion des métaux, expériences dont les résultats s'accordent assez bien avec ceux que j'ai publiés moi-même, et n'en diffèrent notablement qu'en ce qui concerne la cohésion du fer qui serait, suivant M. Baudrimont, supérieure à 200 kilogrammes par millimètre carré. On sait qu'en général les déterminations de la cohésion ne sont pas susceptibles d'une grande exactitude, surtout lorsqu'on opère sur des fils d'un petit diamètre; aussi est-ce uniquement par rapport à un passage sur l'historique de la question

que je crois devoir faire quelques remarques. Dans ce passage, M. Baudrimont raconte les circonstances par suite desquelles il n'a pu faire connaître qu'en 1850 des faits qu'il avait observés dès 1837, et que j'ai publiés, de mon côté, en 1842.

A l'époque à laquelle j'ai commencé mes travaux, M. Baudrimont avait déjà publié un Mémoire sur quelques-unes des propriétés mécaniques des métaux (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LX), et j'ai eu soin de citer ce travail dans mon premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 391).

« En avril 1837 », dit M. Baudrimont, « j'ai entrepris les expé-
» riences sur l'élasticité des métaux. J'ai trouvé que l'allongement
» des fils métalliques était proportionnel aux charges qu'on leur
» faisait supporter jusqu'à leur rupture, résultat que M. Wertheim
» a depuis obtenu... »

Cette loi, ainsi énoncée, serait inexacte : la proportionnalité n'a lieu que pour les allongements temporaires que l'on trouve en retranchant de chaque allongement total l'allongement permanent qui en fait partie, et M. Baudrimont ne dit pas si la méthode qu'il avait employée dans ces expériences, qui sont restées inédites, lui permettait de mesurer séparément chacune de ces quantités.

M. Baudrimont ajoute : « Ce n'est qu'en 1843 seulement que j'ai
» pu entreprendre la troisième série d'expériences, celle relative
» à la ténacité des métaux, et qui est l'objet du présent Mémoire.
» Depuis cette époque, M. Wertheim a publié le résultat de re-
» cherches analogues aux miennes. »

Je crois devoir rappeler les dates suivantes :

Mon travail a été commencé en 1840;

Le 19 juillet 1841, j'ai déposé à l'Académie un paquet cacheté, qui a été imprimé depuis dans ses *Comptes rendus*;

Le 18 juillet 1842, le Mémoire en question a été présenté à l'Académie, et un extrait très-détaillé en a été inséré dans le *Compte rendu* de cette séance, tome XV, page 110.

Ce Mémoire n'a été imprimé qu'en 1844; mais il a paru dans ces *Annales* tel que je l'avais présenté à l'Académie.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — OCTOBRE 1850.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	738,91	+11,3		738,82	+13,8		739,75	+13,4		744,87	+ 8,6		+13,8	+ 8,7	Éclaircies	O.
2	749,84	+11,4		750,98	+13,1		751,59	+14,1		754,75	+11,5		+14,9	+ 8,2	Couvert	N. O.
3	755,11	+10,0		755,23	+12,7		754,50	+14,4		754,72	+11,2		+14,3	+ 9,0	Couvert	O. N. O.
4	754,63	+13,1		754,33	+15,6		753,88	+16,2		753,83	+13,0		+16,8	+10,1	Brumeux	N. O.
5	752,49	+12,6		751,82	+14,2		751,34	+13,2		753,19	+ 9,6		+14,7	+11,7	Couvert	O.
6	755,03	+10,4		754,05	+14,2		752,98	+14,5		751,39	+10,8		+14,9	+ 6,1	Nuageux	S. O.
7	749,20	+14,0		750,09	+16,0		750,87	+16,2		752,56	+10,5		+17,1	+ 9,8	Beau	O. N. O.
8	751,76	+12,4		752,61	+14,7		752,91	+15,2		753,76	+11,5		+16,0	+10,7	Couvert	O.
9	756,04	+11,1		756,60	+14,4		756,27	+14,8		756,22	+10,6		+15,1	+10,8	Couvert	O.
10	755,54	+10,0		755,86	+11,5		756,45	+ 9,9		757,83	+ 7,9		+13,0	+ 9,8	Couvert	N. N. O.
11	751,71	+ 6,8		752,52	+ 8,6		752,95	+ 9,8		755,63	+ 7,2		+12,7	+ 6,6	Pluie et grêle	O.
12	762,58	+ 8,6		763,34	+10,6		764,10	+ 9,5		766,18	+ 6,1		+11,8	+ 4,8	Très-nuageux	N.
13	765,71	+ 8,2		764,97	+11,2		764,23	+10,3		763,34	+ 8,2		+11,4	+ 4,7	Nuageux	N. O.
14	761,85	+ 8,5		761,15	+12,6		760,98	+12,1		759,77	+ 8,6		+12,7	+ 7,2	Éclaircies	S. O.
15	759,52	+10,8		759,63	+14,0		759,59	+14,2		760,67	+11,3		+14,8	+ 8,1	Couvert	O. S. O.
16	761,74	+ 9,3		761,73	+10,5		760,62	+12,5		760,50	+ 7,9		+12,6	+ 8,6	Couvert	O. S. O.
17	760,56	+ 5,0		760,32	+ 9,2		759,30	+13,8		760,34	+ 6,9		+14,1	+ 3,7	Voilé	O. S. O.
18	762,36	+ 7,3		762,73	+13,6		762,12	+13,4		761,79	+11,2		+13,7	+ 3,7	Couvert	O. N. O.
19	760,00	+10,8		759,26	+11,7		757,83	+12,7		756,42	+12,2		+12,8	+10,0	Couvert	O. S. O.
20	755,67	+11,2		755,23	+12,7		753,74	+13,3		751,33	+ 9,5		+13,6	+ 9,8	Couvert	O.
21	750,92	+ 7,2		751,16	+ 9,6		751,40	+ 8,8		753,86	+ 5,4		+ 9,9	+ 7,0	Nuageux	N. E.
22	756,07	+ 3,6		755,74	+ 5,6		754,95	+ 6,0		754,84	+ 4,0		+ 6,2	+ 1,8	Nuageux	N. E.
23	747,03	+ 4,0		744,11	+ 5,9		742,15	+ 6,0		739,96	+ 2,9		+ 6,6	+ 1,0	Couvert	S. O.
24	738,34	+ 3,2		738,02	+ 4,0		737,71	+ 4,6		738,61	+ 3,7		+ 4,7	+ 2,7	Couvert	S. E.
25	740,58	+ 4,4		741,29	+ 8,0		741,71	+ 8,5		743,68	+ 5,0		+ 8,6	+ 1,8	Couvert	S. E.
26	747,14	+ 4,2		748,07	+ 7,3		748,76	+ 8,7		750,96	+ 6,0		+ 8,8	+ 2,7	Voilé	N.
27	754,54	+ 5,2		755,13	+ 6,5		755,30	+ 7,7		756,26	+ 1,5		+ 7,7	+ 3,9	Pluie	N. O.
28	755,58	+ 4,9		747,38	+ 6,3		742,61	+ 7,6		738,57	+ 7,4		+ 7,9	+ 1,2	Pluie	S. S. O.
29	744,56	+ 7,0		745,84	+ 9,0		747,00	+ 9,2		749,43	+ 3,9		+ 9,9	+ 5,0	Très-nuageux	O. N. O.
30	752,25	+ 5,2		752,71	+ 7,7		752,53	+ 9,0		754,64	+ 6,1		+10,5	+ 2,4	Beau	O.
31	755,91	+ 9,5		756,18	+11,7		756,84	+11,5		758,16	+ 9,6		+11,9	+ 6,3	Couvert	O. N. O.
1	751,86	+11,6		752,04	+14,0		752,05	+14,2		753,31	+10,6		+15,1	+ 9,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	760,17	+ 8,7		760,09	+11,5		759,48	+12,2		759,60	+ 8,9		+13,0	+ 6,7	... Moy. du 11 au 20	Cour. 6,222
3	749,36	+ 5,3		748,69	+ 7,4		748,27	+ 7,0		749,00	+ 5,0		+ 6,6	+ 3,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 5,054
	753,65	+ 8,4		753,44	+10,8		753,10	+11,0		753,81	+ 8,1		+11,4	+ 6,3	. Moyenne du mois......	+ 8°,9

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXX. (3me Série.)

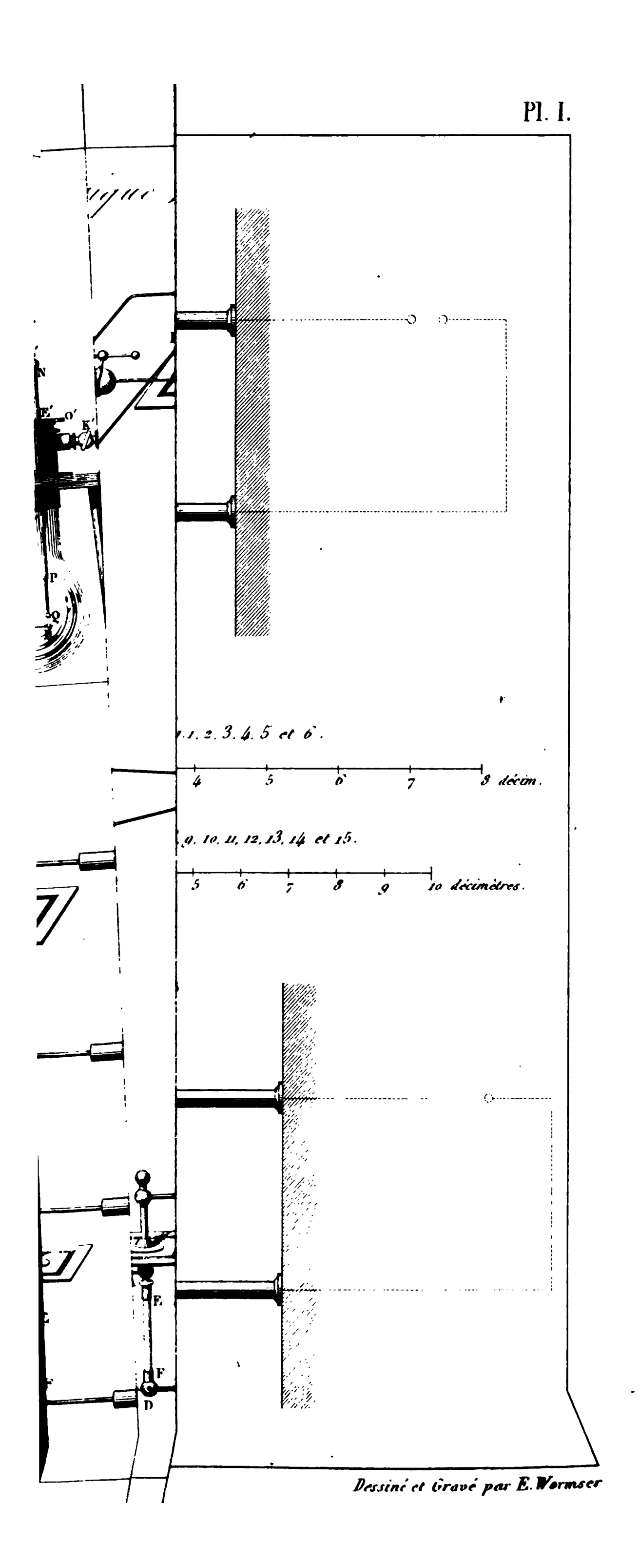
PLANCHES.

ERRATA.

Page 377, ligne 2 en remontant, *au lieu de* 18 pour 100, *lisez* 18 p. 1000.
Page 378, ligne 6, *au lieu de* 16 pour 100, *lisez* 16 pour 1000.
Page 378, ligne 10, *au lieu de* 5 et 6 pour 100, *lisez* 5 et 6 pour 1000.
Page 379, ligne 5, *au lieu de* 6 pour 100, *lisez* 6 pour 1000.

FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.


Pl. I.
N
E'
O'
K'
P
Q
.1. 2. 3. 4. 5 et 6.
4
5
6
7
8 décim.
9. 10. 11. 12. 13. 14 et 15.
5
6
7
8
9
10 décimètres.
E
F
D
Dessiné et Gravé par E. Wormser

Berthelot purger les liquides d'air ;
r. M. Berthelot.

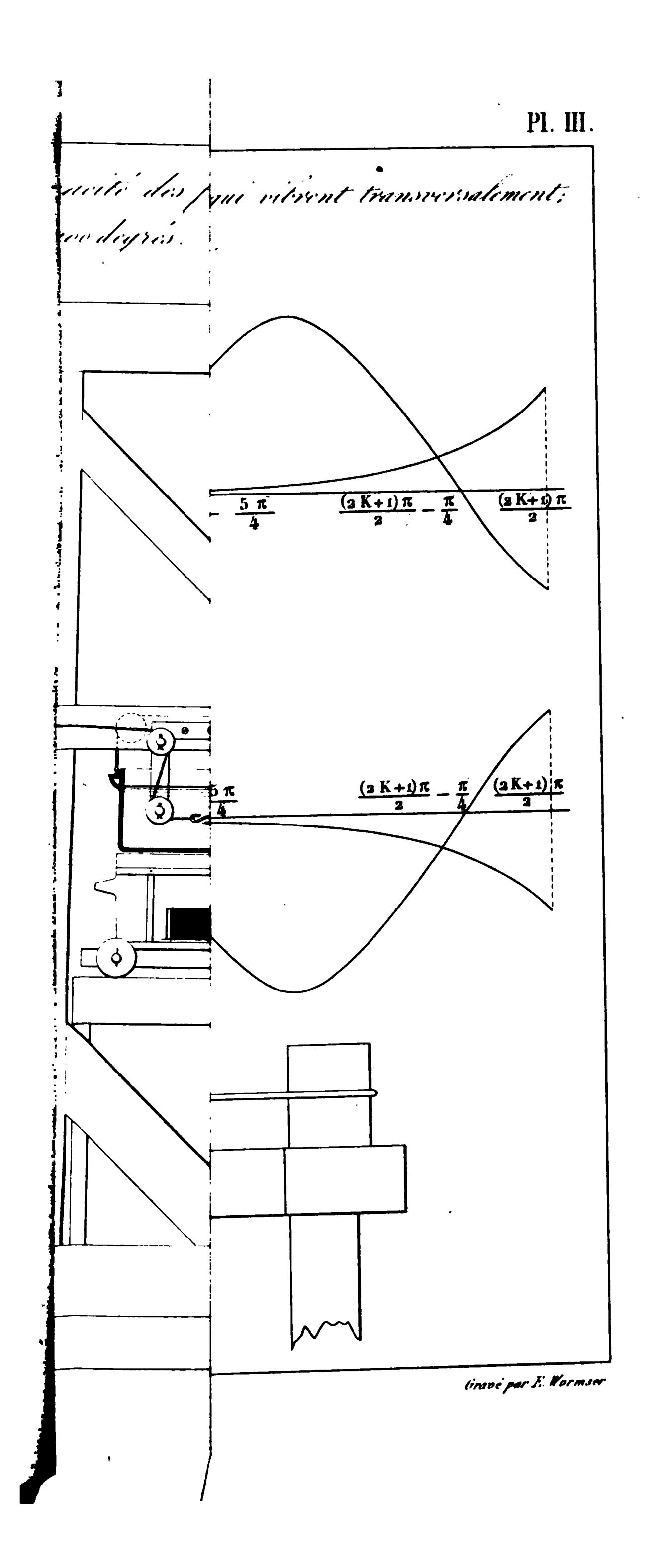
B
C
s
T
m

produite
Fizeau
n o p q r s t

P
g. 2.
L
M
O
N
P

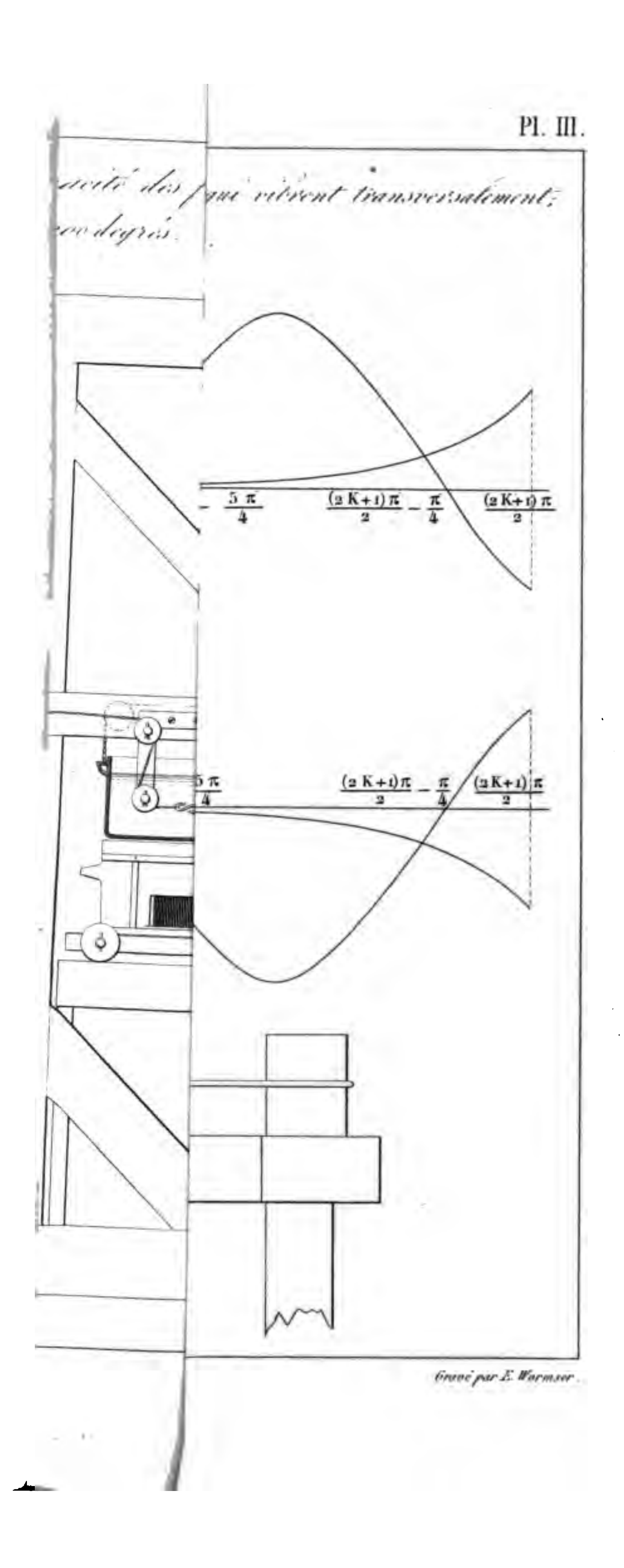
E. Wormser sc.

Pl. III.



Gravé par E. Wormser

SM


Pl. III.
des fils qui vibrent transversalement;
degrés.
$\frac{5\pi}{4}$
$\frac{(2K+1)\pi}{2} - \frac{\pi}{4}$
$\frac{(2K+1)\pi}{2}$
$\frac{5\pi}{4}$
$\frac{(2K+1)\pi}{2} - \frac{\pi}{4}$
$\frac{(2K+1)\pi}{2}$
Gravé par E. Wormser.